ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

116. BAND

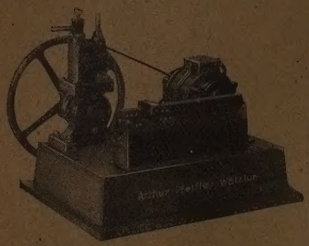
SIEBENTES UND ACHTES HEFT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor

ist die

Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum und Druckluft

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Band 116 **Inhaltsverzeichnis** Heft 7 u. 8

Originalabhandlungen

Seite

Mayr, C. und **Gebauer, A.**, Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure 225

Wirtz, H., Zur Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän, namentlich auf potentiometrischem Wege 240

Sreenivasan, A. und **Sadasivan, V.**, Der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Selens bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl 244

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Bestimmung von Legierungsbestandteilen (K. Brückner. I. W. Tananajew und J. Dawitaschwili) 253

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur (H. Glätzel. P. Pelshenke) 255

Untersuchung von Mehl, Getreide, Brot, Stärke und Konditoreiwaren (R. M. Sandstedt. W. J. Eva, W. F. Geddes und B. Frisell. M. J. Blish und R. M. Sandstedt. M. M. Rainess und A. I. Krupkin. L. Reimers. L. Karácsonyi. E. Unna. R. M. Sandstedt, M. J. Blish, D. K. Mecham und C. E. Bode. C. O. Swanson. E. Munz und C. H. Bailey. L. H. Bailey. Fr. Láska und B. Rund. P. A. Wawilin. B. I. Rudoschewskaja und G. A. Weiss. A. L. Schinkarenko. W. A. Ignatowitsch. P. Glassmann und J. Kantorer. W. Whale. B. Rund) 256

Fortsetzung III. Umschlageseite

Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure.

Von

C. Mayr und A. Gebauer.

[Eingegangen am 27. Februar 1939.]

Unter diesem Titel haben J. V. Dubský und V. Šindelář[1]) eine Arbeit in der Zeitschrift Mikrochimica Acta veröffentlicht, und zwar im 3. Heft des 3. Bandes, das wir am 20. Juni 1938 erhielten, also zu einer Zeit, in der bereits unsere Arbeit „Über die Verwendung von Thioglykolsäure in der quantitativen Analyse“[2]) im Druck war. Aus den in ihrer Arbeit angeführten Versuchen leiten Dubský und Šindelář ab, daß die Verbindung ferrothioglykolsaures Ammonium $[Fe(II)(SCH_2COONH_4)_2]$ farblos sei, während dem entsprechenden ferrithioglykolsauren Ammonium $[Fe(III)(SCH_2COONH_4)_3]$ die rote Farbe zukommen soll; durch dieses ihr Untersuchungsergebnis haben sie neuerdings zu der Erkenntnis beigetragen, daß der Reaktionsmechanismus zwischen Eisen und Thioglykolsäure keineswegs so einfach zu deuten ist, sondern daß er sich ziemlich kompliziert gestaltet. Denn obwohl fast alle Forscher, die auf diesem Gebiet gearbeitet haben, den Verlauf der Reaktion in ihren äußeren Erscheinungen ziemlich erschöpfend beobachtet haben, so sind die Erklärungen, die sie den einzelnen Erscheinungen zuschreiben, sehr widersprechend, so daß wohl die Annahme berechtigt ist, daß ein wichtiger Reaktionsvorgang, der sich im Verlauf der Einwirkung von Eisen auf Thioglykolsäure abspielt, gänzlich außer acht gelassen worden ist. Da nun einerseits aus den Literaturangaben in keiner Weise mit Sicherheit hervorgeht, wie der Reaktionsverlauf zwischen Eisen und Thioglykolsäure endgültig zu deuten ist, andererseits aber vielfaches experimentelles Tatsachenmaterial vorliegt, das weder durch die Annahme einer Ferro- noch durch die einer Ferriverbindung der Thioglykolsäure restlos geklärt werden kann, so wurde beschlossen, den Reaktionsverlauf zwischen Eisen und Thioglykolsäure neuerdings einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen.

I. Reaktion von Eisen mit Thioglykolsäure in saurem Medium.

Von den hier in Betracht kommenden Versuchen zeigen wohl die Reaktionsvorgänge im sauren Medium den verhältnismäßig einfacheren

[1]) Mikrochim. Acta **3**, 258 (1938). — [2]) Diese Ztschrft. **113**, 189 (1938).

Verlauf, so daß diese an erster Stelle besprochen werden mögen. Schon während der langen Zeit, in der die Verwendung der Thioglykolsäure für quantitative Zwecke[1]) studiert wurde, zeigte sich, daß die Thioglykolsäure nicht nur beim Aufbewahren an der Luft, sondern auch im Stickstoff bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine Zersetzung in der Art erleidet, daß sich eine weiße, feste Substanz abscheidet. Versuche, bei denen die Haltbarkeit der Thioglykolsäure in Stickstoffatmosphäre untersucht wurde, zeigten, daß auch hier sich eine weiße, feste Masse bildete, während dagegen in der Gasphase mit Bleiacetatpapier leicht nach kurzer Zeit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Demnach scheint sich eine Zersetzung der Thioglykolsäure im Sinne folgender Gleichung abzuspielen:

$$2\,HS\,.\,CH_2\,.\,COOH = H_2S + S(CH_2\,.\,COOH)_2.$$

Es dürfte also Thiodiglykolsäure entstanden sein. Die leichte Zersetzlichkeit der Thioglykolsäure geht auch daraus hervor, daß bei deren Oxydation mit rauchender Salpetersäure zum Zweck der Schwefelbestimmung stets Unterwerte gegenüber den Titrationsergebnissen erhalten wurden, die eben nur durch die leichte Zersetzlichkeit zu erklären sind. Um mit der Titration übereinstimmende Schwefelwerte zu erhalten, ist es notwendig, die in Glaskügelchen eingewogene Substanzmenge nach der Methode von Carius zu zersetzen. Es wurde daher bei den in dieser Arbeit besprochenen Versuchen in der Weise verfahren, daß der jeweilige Wirkungswert der frisch dargestellten destillierten Säure nach der jodometrischen Methode festgelegt und hierauf sofort eine entsprechende Anzahl von Einwagen in Glaskügelchen eingeschmolzen wurde. Der Reinheitsgrad der in dieser Weise zur Verwendung kommenden Säure schwankte zwischen 99,5 und 100%. Der Einfachheit halber sind die im Laufe dieser Arbeit ausgeführten jeweiligen Einwagen auf 100%ige Säure umgerechnet.

Bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Thioglykolsäure spielt wohl die Konzentration an freier Salzsäure eine wesentliche Rolle. Versetzt man Thioglykolsäure mit Salzsäure (1:1) und setzt hierauf eine verhältnismäßig konzentrierte Ferrichloridlösung zu, so beobachtet man, daß die gelbe Farbe, die der Eisenchloridlösung zukommt, bestehen bleibt. Eine diesbezügliche Reaktionsüberprüfung mit Rhodanid gibt auch deutlich die wohlbekannte rote Ferrieisenreaktion. Daraus kann wohl geschlossen werden, daß es infolge der starken Salzsäurekonzentration zu einer merklichen Reaktion zwischen Eisenchlorid und Thioglykolsäure überhaupt nicht kommt. Verdünnt man jedoch das Reaktionsgemisch weitgehend mit Wasser, so kann das Auftreten einer blauen Färbung beobachtet werden, die sonst sofort auftritt, wenn eben die Reaktion in einer etwa 1—2 normalen oder noch kleineren Salzsäurekonzentration

[1]) C. Mayr und A. Gebauer, diese Ztschrft. **113**, 189 (1938).

durchgeführt wird. Der Reaktionsverlauf zwischen Thioglykolsäure und Ferrichlorid läßt sich demnach in seinem ersten Stadium in folgender Weise darstellen:

$$2\,FeCl_3 + 6\,HS\,.\,CH_2\,.\,COOH = 2\,Fe(SCH_2\,.\,COOH)_3 + 6\,HCl.$$

Je nach der Säurekonzentration scheint also entweder keine Einwirkung zwischen Ferrichlorid und Thioglykolsäure stattzufinden oder sich die äußerst unbeständige kornblumenblaue Ferrithioglykolsäure zu bilden. Der Nachweis, daß es sich bei der blauen Verbindung um eine Verbindung des Ferrieisens handelt, kann in folgender Weise erbracht werden: In einem kleinen Scheidetrichter wird eine bestimmte Einwage von Thioglykolsäure mit 5 *ccm* 2 n-Salzsäure versetzt; hierauf läßt man ein Viertel der berechneten Eisenchloridlösung zufließen, wobei sofort beim Schütteln die kornblumenblaue Färbung entsteht. Läßt man nun die Lösung — solange sie noch blau erscheint — in eine Lösung von Rhodankalium in konz. Salzsäure rasch einfließen, so erleidet die blaue Verbindung nach den oben bereits erwähnten Versuchsergebnissen eine Rückzersetzung in Ferrichlorid und Thioglykolsäure, so daß die Lösung schließlich dunkelrot erscheint. Aus dieser Ferrieisenreaktion kann wohl geschlossen werden, daß die kornblumenblaue Verbindung als Ferrithioglykolsäure anzusprechen ist. Wartet man jedoch in einem zweiten Versuch, bis die blaue Farbe eben verschwunden ist, was kaum 2—3 Sek. dauert, so fällt nach dem Abfließenlassen in die stark salzsaure Rhodanlösung die Ferrieisenreaktion negativ aus, d. h. die Ferrithioglykolsäure wurde hier bereits unter Bildung von Ferrosalz zersetzt. Diese Zersetzung kann folgendermaßen formuliert werden:

$$2\,Fe(SCH_2\,.\,COOH)_3 + 4\,HCl = 3(SCH_2\,.\,COOH)_2 + 2\,FeCl_2 + 2\,H_2.$$

Der in dieser Gleichung erscheinende Wasserstoff wird jedoch nicht frei, sondern wirkt reduzierend auf weiteres Ferrichlorid ein nach folgender Gleichung:

$$4\,FeCl_3 + 2\,H_2 = 4\,FeCl_2 + 4\,HCl.$$

Der hier in seinen Teilprozessen angeführte Reaktionsverlauf läßt sich demnach summarisch folgendermaßen formulieren:

$$6\,FeCl_3 + 6\,HSCH_2\,.\,COOH = 6\,FeCl_2 + 6\,HCl + 3(SCH_2\,.\,COOH)_2,$$

bzw.

$$2\,FeCl_3 + 2\,HSCH_2\,.\,COOH = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + (SCH_2\,.\,COOH)_2.$$

Die hier als Endergebnis der Reaktion dargestellte Gleichung kann, da der ganze Reaktionsvorgang fast momentan verläuft, mit Leichtigkeit dazu verwendet werden, als Grundgleichung für eine Titration der Thioglykolsäure mit Eisenchlorid zu dienen. Diese Titration läßt sich in einem Absaugkolben, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen abgeschlossen ist, in der Weise frei von Sauerstoff der Luft durchführen, daß man in den Absaugkolben zuerst die in einem Glaskügelchen eingeschmolzene Einwage der Thioglykolsäure mit etwa 20 *ccm* ausgekochtem

Wasser bringt; nun leitet man durch das Absaugrohr des Kolbens so lange Stickstoff ein, bis die Luft vollkommen aus dem Kolben verdrängt ist. Der doppelt durchbohrte Kautschukstopfen trägt in der einen Bohrung die Auslaufspitze einer Bürette, während durch die zweite Bohrung der konstant durchgeleitete Stickstoff entweicht. Nachdem nach 20 Min. langem Durchleiten von Stickstoff die Luft vollkommen verdrängt ist, zerschlägt man das Glaskügelchen durch starkes Schütteln und kann nun mit der Titration beginnen. Den Endpunkt der Titration stellt man durch Tüpfeln fest, wozu man als Reagens eine 1%ige Rhodanlösung verwendet, die in je 100 *ccm* Lösung 5 Tropfen 2 n-Salzsäure enthält.

Zur Durchführung der Titration wurden verwendet:

Nr.	Einwage von Thioglykolsäure (auf 100% berechnet)	Eisen, zur Titration verbraucht	Ergibt Thioglykolsäure	Differenz	Eisen (als Oxydhydrat gefällt) wiedergefunden
	g	*g*	*g*	*g*	*g*
1	0,0954	0,0585	0,0965	+ 0,0011	0,0588
2	0,1229	0,0742	0,1224	— 0,0005	0,0743
3	0,1225	0,0742	0,1221	— 0,0001	—

Das bei der Titration entstandene Ferrochlorid wurde im Stickstoffstrom mit Kalilauge gefällt, wobei der bekannte grünliche Niederschlag von Ferrohydroxyd entstand. Dieser wurde abfiltriert, ausgewaschen und in Salzsäure gelöst; nun wurde aufoxydiert, neuerdings mit Ammoniak gefällt und das gefällte Eisenoxydhydrat zu Eisenoxyd verglüht. Aus den in obigen Beispielen wiedergefundenen Eisenwerten ersieht man also, daß die gesamte zur Titration verwendete Eisenchloridmenge zu Ferrochlorid reduziert wurde und demnach kein Eisen mehr komplex gebunden war. Es wäre also nur noch die in der der Titration zugrundeliegenden Gleichung als Oxydationsprodukt auftretende Dithioglykolsäure nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurde eine größere Einwage von Thioglykolsäure im Stickstoffstrom mit der berechneten Eisenmenge versetzt, alkalisch gemacht und das ausgefällte Eisenoxydhydrat abfiltriert. Das angesäuerte Filtrat wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung nach dem Trocknen eingedampft, die zurückbleibende gelblichweiße Masse einige Male umgefällt und über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das hier erhaltene Produkt wurde in seinen Eigenschaften mit einem durch Wechselwirkung von Natriumdisulfid und monochloressigsaurem Natrium erhaltenen Präparat verglichen. Sowohl das synthetisch dargestellte Produkt als auch das im Sinne der obigen Titrationsgleichung erhaltene Präparat wurde unter Anwendung von Neutralrot mit Kalilauge titriert.

Nr.	Einwage Substanz	0,1 n-Natronlauge verbraucht	0,1 n-Natronlauge berechnet für $(SCH_2.COOH)_2$	Differenz
	g	g	g	%
1	0,0614	6,67	6,74	— 1,00
2	0,0614	6,72	6,74	— 0,30
3	0,0526	5,76	5,78	— 0,34
4	0,0526	5,74	5,78	— 0,70

Für die Versuche 1 und 2 wurde synthetisch dargestellte Dithioglykolsäure verwendet, während in den Versuchen 3 und 4 das bei der Titration erhaltene Produkt Verwendung fand. Beide Präparate geben auf tropfenweisen Zusatz von verdünntem Mercurichlorid sofort[1]) eine weiße, nicht krystalline Fällung von dithioglykolsaurem Quecksilber; die Kaliumsalze beider Produkte geben mit Ferrichlorid einen flockigen, ockergelben Niederschlag, für den die Zusammensetzung

$$\begin{bmatrix} S.CH_2.COO- \\ | \\ S.CH_2.COO- \end{bmatrix}_3 Fe_2^{(III)}$$ gilt.

Auch die Lösung der Säure gibt entgegen den Angaben von J. Ginsburg und S. Bondzynski[2]) die charakteristische ockergelbe Fällung, die natürlich wegen der hierbei frei werdenden Salzsäure nicht quantitativ sein kann.

Damit wären die Versuche im sauren Medium abgeschlossen, und es ergibt sich als Endresultat, daß beim Behandeln von Thioglykolsäure mit Ferrichlorid in schwach saurem Medium zuerst eine kornblumenblaue Verbindung von Ferrithioglykolsäure entsteht, die rasch unter Bildung von Ferrosalz und Dithioglykolsäure zerfällt.

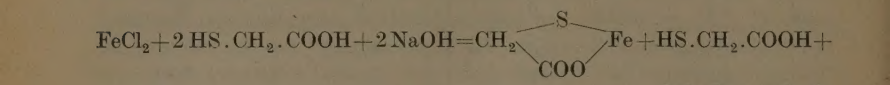
Es wäre nun die Reaktion zwischen Eisen und Thioglykolsäure im alkalischen Medium zu besprechen. Hier sind jedoch zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsverläufe zu erörtern, je nachdem, ob die Reaktion unter Ausschluß von Oxydationsmitteln oder bei deren Gegenwart stattfindet.

II. Reaktion zwischen Eisen und Thioglykolsäure bei Abwesenheit oxydierender Substanzen.

Versetzt man eine Ferrosulfat und Thioglykolsäure enthaltende Lösung im Stickstoffstrom bei geeigneter Konzentration mit Kalilauge, so beobachtet man an der Einfallstelle einen gelben Niederschlag, der alsbald

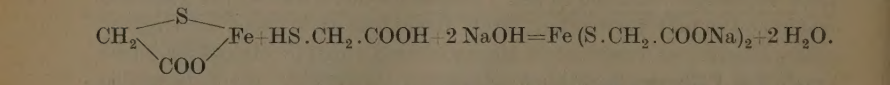
[1]) Thioglykolsäure gibt, mit Mercurichloridlösung tropfenweise versetzt, die lösliche Verbindung $Hg(S.CH_2.COOH)_2$. — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **19**, 113 u. 116 (1886).

verschwindet. Um diesen Niederschlag fassen zu können, wurden die entsprechenden Versuche in methylalkoholischer Lösung durchgeführt. Dabei konnte das Innerkomplexsalz nachgewiesen werden, entsprechend der Reaktionsgleichung:



$$FeCl_2 + 2\,HS.CH_2.COOH + 2\,NaOH = CH_2(S)(COO)Fe + HS.CH_2.COOH + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Nach weiterem Zusatz derselben Laugenmenge bildet sich dann das leicht lösliche ferrothioglykolsaure Natrium entsprechend folgender Gleichung:



$$CH_2(S)(COO)Fe + HS.CH_2.COOH + 2\,NaOH = Fe(S.CH_2.COONa)_2 + 2\,H_2O.$$

Hinsichtlich der näheren Daten sei auf unsere diesbezügliche Arbeit[1]) verwiesen. Es wäre nun über die Farbe, die diese Lösungen in sauerstofffreiem Medium bei Abwesenheit auch sonstiger Oxydationsmittel zeigen, näheres zu berichten. Bevor jedoch die hierbei erhaltenen Resultate angeführt werden, möge kurz die Apparatur skizziert werden, in der alle weiteren Versuche durchgeführt worden sind. Zur Verwendung kam ein zylindrisches Reaktionsgefäß, das mit einem gutsitzenden Kautschukstopfen, der mehrere Bohrungen aufwies, abgeschlossen war. Zwei dieser Bohrungen dienten zur Aufnahme des Zu- und Ableitungsrohres für gereinigten Stickstoff. In zwei weitere Bohrungen waren zwei 5 *ccm* fassende Büretten eingefügt. Die letzte Bohrung trug ein kurzes Glasrohr, durch das mittels Gummistopfens ein Glasstab gasdicht eingefügt war. Dieser diente einerseits dazu, nach vollkommenem Vertreiben der Luft die Glaskügelchen mit der Einwage von Thioglykolsäure zu zertrümmern, andererseits aber, um in der jeweiligen Phase des Reaktionsverlaufes die Reaktion der Lösung gegen Lackmus überprüfen zu können. Der ganze Apparat befand sich in einer schwarzen Pappschachtel, die vorn und rückswärts eine geeignete Öffnung aufwies, in deren rückwärtige eine mattierte elektrische Glühbirne eingefügt war, um die jeweilige Veränderung der Farbe während des Zusetzens der Reagenzien genau beobachten zu können. Es wurden nun die Einwagen in Glaskügelchen mit einer entsprechenden Menge von ausgekochtem stickstoffhaltigen Wasser neben der berechneten Menge Ferrosalz in den oben beschriebenen Apparat gebracht, dann wurde der Sauerstoff der Luft durch 20 Min. langes Durchleiten von reinem Stickstoff verdrängt, hierauf das Glaskügelchen zerstoßen und die zur Bildung von $KS.CH_2.COOK$ berechnete Menge Kalilauge zugefügt, entsprechend den beiden Reak-

[1]) Diese Ztschrft. **113**, 189 (1938).

tionsgleichungen, die den Vorgang summarisch darzustellen geeignet erscheinen:

$$2\,HS\,.\,CH_2\,.\,COOH + 4\,KOH = 2\,KS\,.\,CH_2\,.\,COOK + 4\,H_2O,$$
$$FeSO_4 + 2\,KS\,.\,CH_2\,.\,COOK = K_2SO_4 + Fe(SCH_2\,.\,COOK)_2.$$

Nr.	Einwage Thioglykolsäure (auf 100% berechnet) *g*	ergibt $Fe(SCH_2.COOK)_2$ *g*	Volumen *ccm*	Gehalt der Lösung an Ferrothioglykolat %	Farbe
1	0,0107	0,0183	10	0,18	farblos
2	0,0435	0,0745	11	0,60	gelb
3	0,0242	0,0415	5	0,80	gelb
4	0,0253	0,0433	5,5	0,80	gelb
5	0,0275	0,0471	5,5	0,86	gelb
6	0,0316	0,0538	5	1,00	lichtrot
7	0,0328	0,0562	5	1,10	lichtrot
8	0,5876	0,7996	25	3,00	dunkelbordeaux
9	0,4490	0,7692	22	3,50	dunkelbordeaux

Bei Versuch 1, bei dem schließlich eine 0,18%ige Lösung von Ferrothioglykolat vorlag, war die Lösung farblos; doch schon bei Lösungen mit 0,60% Gehalt an Komplexsalz konnte deutliche Gelbfärbung beobachtet werden. Auch konnte konstatiert werden, daß die Färbung erst fast gleichzeitig mit dem Zusatz des letzten Tropfens der berechneten Kalilaugenmenge auftrat.

Bei entsprechend großen Einwagen von Thioglykolsäure konnte auch bei vorsichtigem Zutropfen von Lauge die intermediäre Bildung des gelben Innerkomplexsalzes deutlich beobachtet werden. Verwendet man Thioglykolsäuremengen, die zu ungefähr 1%igen Lösungen an Komplexsalz führen, so zeigen die Lösungen deutlich bordeauxrote Farbe und sind vollkommen klar. Im Versuch 4, bei dem die Lösung des Komplexsalzes schwach gelb gefärbt war, wurde nun ein gleiches Volumen Methylalkohol zugesetzt, worauf die ursprünglich gelb gefärbte Lösung deutlich bordeauxrot wurde. Speziell dieser letzte Versuch scheint wohl deutlich zu zeigen, daß das weitgehend dissoziierte Komplexsalz bzw. das Ferrothioglykolat-Ion farblos ist, während dem undissoziierten Kaliumferrothioglykolat die rote Farbe zukommen dürfte. Die analogen Versuche wurden auch im Wasserstoffstrom durchgeführt und ergaben dieselben Resultate.

Die Verbindung $Fe(SCH_2\,.COOK)_2$ ist nur in einer engbegrenzten Säurestufe beständig; denn schon ein Zusatz von 2 Tropfen 4 n-Lauge genügt, um die Lösung zu entfärben und den typischen grünlichweißen Niederschlag von Ferrohydroxyd zu erzeugen.

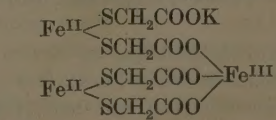
Zusammenfassend kann also der Schluß gezogen werden, daß das

Ferrothioglykolat-Ion farblos ist, während der undissoziierten Verbindung, wie besonders aus Versuch 4 (Zusatz von Methylalkohol) folgt, die rote Farbe zukommen dürfte.

III. Einfluß oxydierender Substanzen auf Kaliumferrothioglykolat.

Schon in unserer früher zitierten Arbeit[1]) wurde darauf hingewiesen, daß die von E. Lyons [2]) angegebene colorimetrische Methode sehr wechselnde Resultate liefert. Es wurden nun von einer Lösung von Kaliumferrothioglykolat verschiedene Anteile, die auch verschiedentlich mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kamen, im Stufenphotometer untersucht.

Dabei ergab sich, daß die verschiedenen Anteile ein und derselben Lösung in ihrer Farbintensität gegenüber derselben Vergleichslösung sehr stark wechselten. Bei näherer Betrachtung der zu den Versuchen verwendeten Lösungen konnte deutlich beobachtet werden, daß diese Trübungen aufwiesen. Damit können allerdings leicht Farbintensitätsabnahmen erklärt werden, indem man die auftretenden Trübungen als Zersetzungsprodukte von Ferrothioglykolat anspricht. Tatsächlich wurden bei den Versuchen aber auch trotz der beobachteten Trübungen Farbintensitätssteigerungen festgestellt. Um diese erklären zu können, muß angenommen werden, daß durch die teilweise Zersetzung des Komplexsalzes unter Auftreten der Trübung auch noch ein neuer Körper von ebenfalls roter Farbe, aber stärkerer Färbekraft entstanden sein mußte. Hierfür kam wohl in erster Linie eine Verbindung in Betracht, die das Schwermetall in ihrem Molekül in zwei verschiedenen Oxydationsstufen enthält nach Analogie von Berlinerblau, Mennige, Eisenschwarz, Wolframbronzen usw. Es wurde nun nach dieser Richtung zuerst ein qualitativer Versuch unternommen, indem man zu einer 0,8%igen Lösung von Ferrothioglykolat von gelber Farbe einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zusetzte, worauf sofort intensive Rotfärbung eintrat. Um nun die Zusammensetzung dieses Ferri-Ferro-Komplexes zu ermitteln, haben wir Lösungen von Ferrothioglykolat mit einer genau gestellten Ferrichloridlösung tropfenweise versetzt und das Maximum der Farbintensität festgestellt. Es wurden, wie in der folgenden Tabelle ersichtlich, vier Versuche nach dieser Richtung unternommen, die, wie die Zahlen der letzten Rubrik zeigen, eindeutig dafür sprechen, daß ein Molekül Ferrichlorid mit zwei Molekülen Ferrothioglykolat in Reaktion tritt unter Bildung des intensiv rot gefärbten Ferri-Kalium-Ferrothioglykolats folgender Zusammensetzung:



[1]) Diese Ztschrft. **113**, 189 (1938). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 1916, 1919 (1927); vgl. diese Ztschrft. **73**, 362 (1928).

Der Reaktionsverlauf zwischen Kaliumferrothioglykolat und Ferrichlorid erscheint demnach durch folgende Reaktionsgleichung gegeben:

$$2\,Fe(SCH_2COOK)_2 + FeCl_3 = 3\,KCl + [Fe^{II}(SCH_2COO)_2]_2KFe^{III}.$$

Nr.	Einwage Thioglykolsäure (berechnet auf 100%ige Säure) *g*	Gebildet: $Fe(SCH_2COOK)_2$ *g*	Gelöst in *ccm* Wasser *ccm*	Bis zum Intensitätsmaximum zugesetztes Ferrichlorid, entsprechend Eisen *g*	Anzahl Mole $Fe(SCH_2COOK)_2$, die mit 55,84 *g* Eisen reagieren
1	0,0465	0,0797	11	0,00674	2,09
2	0,0435	0,0745	11	0,00650	2,03
3	0,0116	0,0199	8	0,00177	1,99
4	0,0381	0,0651	—	0,00568	2,03

Wenn die in obiger Tabelle besprochenen Versuche in der Weise durchgeführt werden, daß der Zusatz der berechneten Menge von Eisenchlorid langsam und tropfenweise unter Schütteln erfolgt, so gelingt es leicht, das Farbintensitätsmaximum in vollkommen klarer Lösung zu erhalten. Bei zu raschem Zusatz von Eisenchlorid tritt Trübung bzw. Fällung auf und es läßt sich das Maximum nicht mehr genau ermitteln. Durch die Bildung des komplexen Ferri-Kalium-Ferrothioglykolats, das weitaus größere Färbekraft aufweist als das Kaliumferrothioglykolat, waren die bei der colorimetrischen Bestimmung auftretenden Überwerte nun leicht zu erklären. Es wäre nun noch notwendig, Untersuchungen nach der Richtung anzustellen, welcher Art die Trübungen sind, die in den zu colorimetrierenden Lösungen gleichzeitig auftraten. Hier konnte man in erster Linie nach Analogie der Bildung von Berlinerblau, bei der ja ebenfalls zuerst ein lösliches Ferri-Kalium-Ferrocyanid entsteht, das schließlich mit Ferrichlorid das unlösliche Berlinerblau bildet, annehmen, daß auch der Ferri-Kalium-Ferrokomplex bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid in eine unlösliche Verbindung — Ferrisalz der Ferrothioglykolsäure — übergeht. Dies trifft jedoch hier nicht zu, sondern durch den weiteren Zusatz von Oxydationsmittel wird die den Komplex bildende Thioglykolsäure selbst oxydiert, wodurch schließlich der Ferri-Ferrokomplex zerfällt unter Abscheidung von Ferrohydroxyd und Bildung von Dithioglykolsäure. Will man den weiteren Versuch der Zersetzung des Ferri-Ferrokomplexes so durchführen, daß die Zersetzung in einfacher Weise auch experimentell klar verfolgt werden kann, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Vorgang im Sinne folgender Gleichung durchzuführen:

$$[Fe^{II}(SCH_2COO)_2]_2KFe^{III} + 3\,FeCl_3 + 12\,KOH = 9\,KCl + 6\,Fe(OH)_2 + 2\begin{vmatrix} SCH_2COOK \\ | \\ SCH_2COOK \end{vmatrix}.$$

Entsprechend dieser Reaktionsgleichung ist zu dem Komplexsalz nicht allein Ferrichlorid, sondern auch Kalilauge zuzusetzen, da sich in diesem Fall einerseits das gesamte an der Reaktion beteiligte Eisen im Niederschlag, andererseits aber aller Schwefel sich in Form von Dithioglykolat im Filtrat befindet. Wendet man diesen Kunstgriff des Kalilaugenzusatzes nicht an, so verläuft die Reaktion wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:

$$[Fe^{II}(SCH_2COO)_2]_2KFe^{III} + 3\,FeCl_3 = 2\begin{vmatrix} SCH_2COO \\ | \\ SCH_2COO \end{vmatrix} > Fe + 4\,FeCl_2 + KCl.$$

Da das Ferrothioglykolat einerseits in Wasser löslich ist, andererseits aber infolge fast neutraler Reaktion das gebildete Ferrochlorid zum Teil hydrolysiert, ist es natürlich schwieriger, den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Es kann die Kalilauge, wie man aus früheren Versuchen weiß, nicht auf einmal zugesetzt werden, da sonst infolge allzu starker Erhöhung der alkalischen Reaktion der Komplex sofort zersetzt wird. Setzt man jedoch abwechselnd Kalilauge und Eisenchlorid in kleinen und schließlich in den der Gleichung entsprechenden Mengen zu, so erhält man nach einigem Stehen des Reaktionsproduktes einen grünlichweißen Niederschlag von Ferrohydroxyd und eine fast farblose Lösung von Kaliumdithioglykolat. Prüft man nach einigem Stehen des Reaktionsproduktes die Reaktion gegen Lackmus, so ist sie entweder neutral oder ganz schwach alkalisch. Beim Abfiltrieren des grünlichweißen Niederschlages unter Ausschluß der Luft sollte im Niederschlag alles Eisen sein, während im Filtrat aller Schwefel enthalten sein sollte. Die endgültige Zersetzung des Ferri-Ferro-Komplexes geht jedoch sehr langsam vor sich, da selbst nach 4 Stdn. das Filtrat noch schwach rosa gefärbt erschien und dementsprechend auch noch gegen 2% der gesamten in Reaktion getretenen Eisenmenge aufgefunden werden konnten. Die genauere quantitative Überprüfung des Gesamtverlaufes der Reaktion wurde in den Versuchen, bei denen Ferrichlorid direkt mit Thioglykolsäure in Reaktion trat, durchgeführt. Diese seien zuerst in ihrem formelmäßigen Verlauf skizziert und hierauf die entsprechenden Versuche mit ihren Ergebnissen angeführt. Die zu den Versuchen erforderliche Thioglykolsäure wird zuerst unter Ausschluß von Luft mit der berechneten Menge von Kalilauge versetzt:

1) $6\,HSCH_2COOH + 12\,KOH = 6\,KSCH_2COOK + 12\,H_2O.$

Fügt man nun die berechnete Menge Ferrichlorid zu, so tritt zuerst Reduktion ein zu Ferrosalz unter Bildung von dithioglykolsaurem Kalium:

2) $2\,FeCl_3 + 2\,KSCH_2COOK = 2\,FeCl_2 + 2\,KCl + \begin{vmatrix} SCH_2COOK \\ | \\ SCH_2COOK \end{vmatrix}.$

Die beiden Moleküle Ferrochlorid reagieren nun mit vier Molekülen Thioglykolat unter Bildung von ferrothioglykolsaurem Kalium:

3) $2\,FeCl_2 + 4\,KSCH_2COOK = 4\,KCl + 2\,Fe(SCH_2COOK)_2,$

das nun mit einem weiteren Molekül Ferrichlorid in Reaktion tritt und so zum Maximum der Farbintensität unter Bildung von Ferri-Kalium-Ferrothioglykolat führt:

4) $2\,Fe(SCH_2COOK)_2 + FeCl_3 = 3\,KCl + (Fe^{II}(SCH_2COO)_2]_2KFe^{III}$.

Zur endgültigen Zersetzung des Ferri-Ferrokomplexes setzt man nun tropfenweise die der folgenden Gleichung entsprechenden Mengen von Ferrichlorid und Kalilauge zu, wobei sämtliches Eisen als grünlich-weißer Niederschlag von Ferrohydroxyd ausfällt, während die farblose Lösung dithioglykolsaures Kalium enthält:

5) $[Fe^{II}(SCH_2COO)_2]_2KFe^{III} + 3\,FeCl_3 + 12\,KOH = 9\,KCl + 6\,Fe(OH)_2 + 2\begin{matrix}SCH_2COOK\\|\\SCH_2COOK\end{matrix}$.

Aus dem Endzustand der Reaktion ergibt sich eine direkte Analogie zur Reaktion zwischen Eisen und Thioglykolsäure im sauren Medium. Wie dort 2 Moleküle Ferrichlorid mit 2 Molekülen Thioglykolsäure reagieren unter Reduktion zu Ferrochlorid und Bildung von Dithioglykolsäure, so reagieren hier 6 Moleküle Eisenchlorid mit 6 Molekülen Thioglykolsäure unter Abscheidung von 6 Molekülen Ferrohydroxyd und Bildung von 3 Molekülen Dithioglykolat.

Erfolgt der gesamte Reaktionsverlauf wirklich im Sinne obiger Gleichungen, dann müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

Der entstandene Niederschlag muß grünlichweiß gefärbt sein und das gesamte an der Reaktion beteiligte Eisen enthalten; die darüber stehende Lösung muß farblos sein und gegen Lackmus neutral, höchstens schwach alkalisch, reagieren. Das bei Luftabschluß erhaltene Filtrat des entstandenen Reaktionsproduktes darf kein Eisen enthalten, vielmehr muß in ihm der gesamte an der Reaktion beteiligte Schwefel, und zwar in Form von dithioglykolsaurem Salz enthalten sein. Es wurden in dieser Richtung mehrere Versuche teils zur qualitativen, teils zur quantitativen Überprüfung des Endzustandes durchgeführt und hierbei die theoretisch errechneten Resultate mit Differenzen erhalten, die innerhalb der Fehlergrenze lagen.

Aus den oben beschriebenen Versuchen geht auch hervor, daß beim Versetzen von alkalischen Lösungen von Thioglykolsäure mit Ferrichlorid im Überschuß kein einheitlicher Körper entstehen kann, sondern es sich hierbei, sofern der Versuch an der Luft durchgeführt wird, stets schließlich um ein Gemisch von Eisenoxydhydrat und dithioglykolsaurem Eisen handeln muß. Ein derartiges Gemisch lag jedenfalls J. V. Dubský und V. Šindelář vor, so daß sie durch das aufgefundene Verhältnis von Eisen zu Schwefel (2:3) nur zu leicht dazu verleitet werden konnten, in dem Gemisch den einheitlichen Körper eines Ferrisalzes der Ferrithioglykolsäure zu vermuten.

Eine weitere Versuchsreihe, die ebenfalls geeignet ist, zu zeigen, daß die Zersetzung der Thioglykolsäure in alkalischem Medium durch gelinde Oxydationsmittel über die Bildung des Ferri-Kalium-Ferrothioglykolats quantitativ zum Dithioglykolat führt, sei im folgenden beschrieben: Eine Einwage, entsprechend 4 Molekülen Thioglykolsäure, die man durch Zusatz von Kalilauge in $KSCH_2.COOK$ überführte, wurde mit einem Überschuß von 2 Molekülen Kalilauge (die sich später ebenfalls an der Reaktion beteiligen) mit 3 Molekülen krystallisiertem Ferrosulfat versetzt und mit Luft in Reaktion gebracht, bis keine Volumenabnahme der gemessenen Gasprobe mehr konstatiert werden konnte. Es wird sich der gesamte Reaktionsmechanismus am besten darstellen lassen durch die einzelnen Reaktionsgleichungen, die den Reaktionsverlauf skizzieren.

1) $4\,HSCH_2COOH + 10\,KOH = 8\,H_2O + 4\,KSCH_2COOK + 2\,KOH$[1])

2) $2\,FeSO_4 + 4\,KSCH_2COOK = 2\,K_2SO_4 + 2\,Fe(SCH_2COOK)_2$,

3) $2\,Fe(SCH_2COOK)_2 + FeSO_4 + {}^1/_2O + {}^1/_2H_2O = K_2SO_4 + KOH + [Fe^{II}(SCH_2COO)_2]_2KFe^{III}$,

4) $[Fe^{II}(SCH_2COO)_2]_2KFe^{III} + 3\,KOH + 3\,H_2O + 1{}^1/_2\,O_2 = 3\,Fe(OH)_3 + 2\,\begin{matrix}SCH_2COOK\\|\\SCH_2COOK\end{matrix}$.

In der eingangs besprochenen Apparatur wurde die Einwage von Thioglykolsäure im Glaskügelchen mit etwa 5 *ccm* Wasser und der berechneten Menge Ferrosulfat versetzt, Kalilauge zugefügt und nun der Apparat mit zwei Gasbüretten in Verbindung gebracht. In der einen Gasbürette wurde unter Druckausgleich mit der Apparatur ein Volumen von 100 *ccm* Luft abgemessen, so daß diese durch die Apparatur in eine zweite mit Sperrflüssigkeit ganz gefüllte Gasbürette geleitet bzw. zwischen den beiden Büretten hin und her geleitet werden konnte. Nach genauer Volumeinstellung wurde das Glaskügelchen zerdrückt, wobei anfangs die Lösung je nach der Einwage farblos bzw. gelb gefärbt erschien. Beim Durchleiten von Luft färbte sich die Lösung ganz allmählich rot, so daß infolge des langsamen Reaktionsverlaufes das Intensitätsmaximum nicht festgestellt, sondern schließlich nur das Maximum an Sauerstoff, der bei der Reaktion aufgenommen wurde, ermittelt werden konnte. Nachdem Volumkonstanz eingetreten war, wurde die Volumabnahme abgelesen (sowie Temperatur und Barometerstand zur Umrechnung auf Normalvolumen). Erfolgt die Reaktion im Sinne obiger Gleichungen, dann muß die Volumkontraktion für 4 Mole Thioglykolsäure $^7/_4$ Mole Sauerstoff, d. i. 39,200 *ccm* betragen. Nach erschöpfender Oxydation muß der entstandene Niederschlag die Eigenschaften von Ferrioxydhydrat aufweisen, also flockig und rotbraun gefärbt sein, während die überstehende

[1]) Bemerkung: Die beiden überschüssigen Moleküle von Kalilauge treten erst in Gleichung 4 zusammen mit dem nach Gleichung 3 gebildeten Kalilaugenmolekül in Reaktion und werden erst dort wieder erwähnt.

Lösung bei fast neutraler Reaktion farblos sein muß. Entsprechend der Gleichung 4 muß der Niederschlag die gesamte zur Anwendung gekommene Eisenmenge enthalten, während sich das Filtrat als eisenfrei erweisen und sämtlichen Schwefel (von Thioglykolsäure und Ferrosulfat herrührend) enthalten muß; ferner muß das Filtrat, mit Ferrichlorid versetzt, einen Niederschlag von ockergelber Farbe zeigen, die dem Ferrisalz der Dithioglykolsäure zukommt.

Nr.	Thioglykolsäure (auf 100%ige Säure berechnet) *g*	$FeSO_4 . 7 H_2O$ *g*	Sauerstoff, berechnet *ccm*	Sauerstoffverbrauch (reduziertes Volumen) *ccm*
1	0,0171	0,0387	1,82	1,76
2	0,0764	0,1729	8,12	7,91
3	0,0402	0,0907	4,27	4,30

Im Versuch 1 wurde im ausgewaschenen Niederschlag die Abwesenheit von Schwefelverbindungen konstatiert, während sich das gegen Lackmus neutral reagierende Filtrat als vollkommen eisenfrei erwies.

Im Versuch 2 wurde im Filtrat nach Oxydation mit Salpetersäure als Bariumsulfat eine Schwefelmenge von 0,0450 *g* gefunden, während die Schwefelmenge, aus Thioglykolsäure und Ferrosulfat stammend, 0,0465 *g* betragen sollte. Ferner enthielt der Niederschlag 0,0336 *g* Eisen gegenüber der Eisenmenge der Einwage von 0,0347 *g*.

Im 3. Versuch wurde das Filtrat mit Ferrichlorid versetzt, wobei der typische ockergelbe Niederschlag von Ferridithioglykolat erhalten wurde.

Die Oxydation der Thioglykolsäure zu Dithioglykolsäure erfolgt demnach ganz im Sinne der von O. Warburg[1]) angeführten Oxydation von Cystein zu Cystin auf dem Wege einer durch den Sauerstoff der Luft intermediär gebildeten höherwertigen Eisenverbindung, die katalytisch die organische Substanz oxydiert, während das dabei gebildete Ferro-Eisen nach neuerlicher Oxydation durch den Sauerstoff der Luft weiter oxydierend einwirkt bis zur erschöpfenden Oxydation der vorliegenden organischen Substanz. Auch in dem Falle von Thioglykolsäure wird zuerst durch den Sauerstoff der Luft Ferri-Kalium-Ferrothioglykolat gebildet, dieses unter Bildung von Dithioglykolsäure zersetzt, während das zurückgebildete Ferro-Eisen durch neuerliche Sauerstoffaufnahme wieder den Ferri-Ferro-Komplex bildet, bis schließlich die gesamte vorliegende Thioglykolsäure zu Dithioglykolsäure oxydiert ist. Selbstverständlich wird auch das intermediär zu erwartende Ferrooxydhydrat in das Ferrioxydhydrat übergeführt. Wahrscheinlich

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 58, 1001 (1925); Biochem. Ztschrft. 152, 479 (1924).

handelt es sich bei der Oxydation von Cystein zu Cystin um eine ganz analoge Ferri-Ferroverbindung, soweit die nach dieser Richtung derzeit unternommenen Versuche zeigen, worüber später berichtet werden soll.

Aus den gesamten in dieser Arbeit niedergelegten Daten lassen sich nun alle experimentellen Versuche, die die Literatur über das Reaktionsverhältnis von Eisen zu Thioglykolsäure bringt, zwanglos erklären. Eigentlich hat bereits R. Andreasch[1]), der die Reaktion im Jahre 1879 das erste Mal beschrieb, alles, was im Wesen die Reaktion zwischen Eisen und Thioglykolsäure ausmacht, experimentell richtig beobachtet, aber falsch gedeutet. So beobachtete er, daß eine saure Lösung der Thioglykolsäure auf Zusatz von Ferrichlorid eine alsbald verschwindende kornblumenblaue Färbung annimmt. Macht man diese Lösung mit Ammoniak alkalisch, so nimmt sie rote Färbung an. Und es entging ihm auch nicht, daß diese Färbung beim Schütteln mit Luft an Intensität zunahm. Die nur für einen Moment beobachtete blaue Färbung im sauren Medium entspricht der Bildung der äußerst labilen Verbindung der Ferrithioglykolsäure. Beim Ammoniakalischmachen entsteht das rote Ferrothioglykolat, das beim Schütteln mit Luft in das intensiver rot gefärbte Ferri-Kalium-Ferrothioglykolat übergeht. Ebenso beobachtete Andreasch, daß eine zu starke alkalische Reaktion die entstandenen gefärbten Verbindungen zersetzt unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. Es entging ihm auch nicht die Tatsache, daß beim fortgesetzten Schütteln mit Luft die rotgefärbte Verbindung (das Ferri-Ferrokomplexsalz) schließlich ganz zersetzt wird unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. E. Lyons[2]) hat im Wesen die Reaktion zwischen Ferrisalz und Thioglykolsäure richtig gedeutet, indem er unter Bildung von Dithioglykolsäure die Reduktion zu Ferrochlorid annimmt. Dieses bildet im alkalischen Medium die gefärbten Ferrothioglykolate. Nur darin dürfte er Unrecht haben, daß er das Ferrothioglykolat-Ion für den Farbträger verantwortlich macht, während jedenfalls dem undissoziierten Ferrothioglykolat, wie die Farbintensivierung durch Zusatz von Methylalkohol zeigt, die rote Farbe zukommen dürfte.

Schließlich sei noch der von J. V. Dubský und V. Šindelář[3]) angeführte Versuch einer Diskussion unterzogen. Die beiden Forscher lassen im Wasserstoffstrom auf eine wäßrige Lösung von einem kleinen Kryställchen von Mohrschem Salz und 3 Tropfen Thioglykolsäure Ammoniak einwirken, wobei die Lösung farblos bleibt. Erst beim vorsichtigen Lüften des Stopfens zeigt sich auf der ganzen Oberfläche ein roter Ring, der schließlich zur Färbung der ganzen Flüssigkeitsschicht führt. In den von uns durchgeführten Versuchen wurde von genauen

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1391 (1879); vgl. diese Ztschrft. **18**, 601 (1879). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 1916 (1927); vgl. diese Ztschrft. **73**, 362 (1928). — [3]) Mikrochim. Acta **3**, 258 (1938).

Einwagen von Ferrosalz und Thioglykolsäure ausgegangen und mit der berechneten Menge von Kalilauge versetzt. Die Lösungen blieben in Wasserstoffatmosphäre in jenen Fällen farblos, in denen man von entsprechend kleinen Einwagen ausging, so daß vollkommene Dissoziation des gebildeten Alkaliferrothioglykolats zu erwarten war. Öffnete man den Stopfen, so konnte man alsbald den roten Ring an der Oberfläche und schließlich die Rotfärbung der gesamten Flüssigkeit beobachten. Diese Rotfärbung ist aber nicht auf die Bildung von ferrithioglykolsaurem Salz zurückzuführen, sondern erklärt sich durch die Bildung des intensiver gefärbten Ferri-Kalium-Ferrothioglykolats. Läßt man das Reaktionsgefäß ruhig stehen, so tritt schließlich Entfärbung der Lösung ein, indem das gebildete Ferri-Ferrokomplexsalz als katalytischer Sauerstoffüberträger die gesamte vorliegende Thioglykolsäure in Dithioglykolsäure umwandelt, während das gesamte Eisen als ein schmutzig-grauer Niederschlag (Gemisch von Ferri- und Ferrooxydhydrat) am Boden des Gefäßes zu beobachten ist. Läßt man nun ohne zu schütteln vorsichtig verdünnte Eisenchloridlösung zutropfen, so erhält man den für Dithioglykolat charakteristischen ockergelben Niederschlag.

Die von E. Larsson[1]) mitgeteilte Beobachtung, daß es in einem Gemisch von Thioglykolsäure und Dithioglykolsäure bei Gegenwart von Eisensalz zu keiner konstanten Potentialeinstellung kommen kann, erklärt sich ebenfalls aus der fortschreitenden Zersetzung der Thioglykolsäure unter katalytischer Wirkung des Ferri-Ferrokomplexes.

Zusammenfassung.

1. Es konnte mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden, daß die bei Einwirkung von Ferrichlorid auf Thioglykolsäure in saurem Medium entstehende kornblumenblaue Verbindung als Ferrithioglykolsäure anzusprechen ist.

2. Die Farbe des ferrothioglykolsauren Alkalis hängt ganz von der Konzentration der Lösung ab. In stark verdünnten Lösungen, bei denen man weitgehende Ionisation annehmen darf, zeigt sich die Lösung farblos. In Konzentrationen über 0,2% ist die Lösung gelb bis rot gefärbt. Methylalkoholzusatz, durch den die Dissoziation zurückgedrängt wird, führt gelbe Ferrothioglykolatlösungen in rote über.

3. Außer der eben erwähnten Ferrothioglykolatverbindung existiert noch ein weit intensiver rot gefärbter Komplex, dem die Formel $[Fe^{II}(S \cdot CH_2 \cdot COO)_2]_2KFe^{III}$ zukommt.

4. Diese Ferri-Kalium-Ferro-Verbindung vermag als Sauerstoffüberträger die Oxydation von Thioglykolsäure zu Dithioglykolsäure katalytisch zu beeinflussen.

[1]) Svensk. kem. Tidskr. 45, 65 (1933).

Zur Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän, namentlich auf potentiometrischem Wege.

Von

Hubert Wirtz.

Mitteilung des Laboratoriums der Firma Elektrowerk Weisweiler.

[Eingegangen am 17. Februar 1939.]

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän werden in der Praxis zwei gewichtsanalytische Verfahren, und zwar

1. das Fällen des Molybdäns mit Schwefelwasserstoff und
2. das Fällen des Molybdäns mit Bleiacetat

fast immer angewendet.

Nach dem ersten Verfahren, das auch das Sulfidverfahren genannt wird, schließt man 1—2 *g* Ferromolybdän mit Natriumsuperoxyd im Eisentiegel auf. Dann laugt man die Schmelze in einem Becherglas aus, versetzt die Lösung mit einer ausreichenden Menge Natriumsuperoxyd, zersetzt das Peroxyd durch Kochen und filtriert einen Teil der Lösung ab. Eine 0,5—1 *g* Ferromolybdän entsprechende Menge der alkalischen Lösung wird nun mit Salzsäure eben angesäuert und mit weiteren 70 *ccm* Salzsäure im Überschuß versetzt. Hierauf macht man die Lösung schwach ammoniakalisch, fügt 40 *ccm* frisch bereitetes Schwefelammonium (hergestellt durch Sättigung von konz. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff) hinzu und kocht auf. Altes Schwefelammonium oder unreines Schwefelalkali darf nicht benutzt werden, da hierdurch leicht eine geringe Reduktion des Molybdäns beim Ausfällen hervorgerufen wird, wobei Molybdän in Lösung bleiben kann (blaue Farbe). Die Analyse ist dann zu verwerfen.

Ein nach dem Erkalten der Lösung sich etwa ausscheidender Niederschlag wird abfiltriert und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Die Sulfosalzlösung, deren Volumen auf etwa 1,2 *l* zu verdünnen ist, wird mit 50 *ccm* Salzsäure angesäuert und aufgekocht. Nach kurzem Stehen in der Wärme setzt sich der Molybdänsulfidniederschlag klar ab. Er wird abfiltriert, zuerst mit heißem Wasser, dem 2—3 Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, dann einige Male mit heißem Wasser ausgewaschen, hierauf in einem Porzellantiegel vorgetrocknet und vorsichtig erst bei niedriger Temperatur, später ansteigend bis zu 450°, zu Molybdäntrioxyd verglüht. Das Filtrat des Molybdänsulfids muß auf Reste von Molybdän geprüft werden.

Vielfach wird das Molybdäntrioxyd zur Reinigung in warmem verdünnten Ammoniak gelöst. In Ammoniak sind jedoch Molybdänsulfid, das gegebenenfalls in ganz geringen Mengen nicht in Molybdäntrioxyd

übergeführt wird, sowie etwa beim Glühen entstandenes reduziertes Molybdän nicht löslich, so daß diese Molybdänverbindungen den Abzug verfälschen können. Eine sichere Reinigungsart ist dagegen der Aufschluß des Molybdäntrioxyds mit etwas Kaliumbisulfat mit nachfolgendem Auslaugen der Schmelze in ammoniumcarbonathaltigem Wasser. Etwa vorhandene Hydroxyde von Eisen usw. werden abfiltriert und verascht; man bringt den geglühten Niederschlag zur Wägung und zieht seine Menge von dem Gewicht des Molybdäntrioxyds ab.

Eine Anzahl von Versuchen hat aber gezeigt, daß bei der Anwendung von 0,2—1 *g* Ferromolybdän zur Fällung die abzuziehenden Werte nicht im Verhältnis zu den Einwagen, sondern ungefähr in der gleichen Größenordnung ausfallen. Es ist daher zumindest eine Einwage von 1 *g* Ferromolybdän zu nehmen, wovon 0,5—0,75 *g* zur Molybdänfällung verwendet werden. Schwierigkeiten bietet neben dem Überführen des Molybdänsulfids in Molybdäntrioxyd beim Sulfidverfahren die leicht kolloidale Beschaffenheit des Molybdäntrisulfids beim Auswaschen.

Das zweite Verfahren, das Bleiacetatverfahren, ist, um einige Abhandlungen anzuführen, von H. Brintzinger und B. Rost[1]), von I. Kassler[2]) und weiter von R. B. Moore[3]) beschrieben worden. Wird bei der Bleiacetat-Methode die Alkalimolybdatlösung zur Fällung etwa vorhandener geringer Mengen Chrom, Eisen usw. durch Fällen mit Ammoniak behandelt, so ist eine Umfällung des Hydroxydniederschlags zur Entfernung von etwa darin enthaltenem Molybdän notwendig. Schwierigkeiten bietet das Bleiacetatverfahren gegenüber dem Sulfidverfahren nicht; es ist deshalb meiner Ansicht nach dem Sulfidverfahren vorzuziehen. Das Bleiacetatverfahren ist rasch und dabei sehr zuverlässig auszuführen.

Darüber hinaus sind bekannte potentiometrische Methoden die Verfahren von P. Klinger, E. Stengel und W. Koch[4]) sowie von H. Brintzinger und B. Rost[5]).

Nachfolgend wird nun ein Verfahren zur potentiometrischen Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän beschrieben, das auf der Arbeit von E. Schaefer, Dortmund[6]), beruht. In dieser Arbeit wird das sechswertige Molybdän durch Titan III-chlorid zu fünfwertigem Molybdän reduziert.

Nach Schaefer dient eine gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode, da das Umschlagspotential mit dem Potential der Kalomelelektrode zusammenfällt. Im Endpunkt der Molybdäntitration geht dann die Nadel des Galvanometers durch den Nullpunkt. Die Apparatur ist

[1]) Diese Ztschrft. **115**, 241 (1938/39). — [2]) Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen. Die chemische Analyse XXXI (1932). — [3]) Die chemische Analyse seltener technischer Metalle (1927). — [4]) Technische Mitteilungen Krupp **3**, 41 (1935); vgl. diese Ztschrft. **114**, 225 (1938). — [5]) a. a. O. — [6]) Arch. für das Eisenhüttenwesen **11**, 297 (1937).

daher höchst einfach und besteht aus einer gesättigten Kalomelelektrode als Bezugs- bzw. Umschlagselektrode und einer Platin-Drahtnetzelektrode als Indikatorelektrode. Die beiden Elektroden sind mit den Polen eines Galvanometers verbunden. Als Rührvorrichtung dient ein Motor mit Rührer, der durch die Netzelektrode hindurchgeführt wird.

Lösungen.

Titan III-chloridlösung.

Zur Titration dient eine Titan III-chloridlösung, die in einer Titriervorrichtung für stark oxydable Lösungen aufbewahrt werden muß. Es empfiehlt sich, eine Bürette mit 0,05 *ccm*-Einteilung zu verwenden. Die Titan III-chloridlösung wird hergestellt aus einer wäßrigen Titan III-chloridlösung [10—15%ig, eisenfrei (Merck)]. Für eine 5 *l*-Lösung werden 80 *ccm* dieser Titan III-chloridlösung und 300 *ccm* konz. Salzsäure mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 5 *l* verdünnt.

Kaliumrhodanid-Lösung.

150 *g* Kaliumrhodanid werden in 1 *l* destilliertem Wasser aufgelöst.

Salzsäure.

Salzsäure (1:1).

Der Wirkungswert der Titan III-chloridlösung für Molybdän wird mit einer Kupfer II-chloridlösung ermittelt. Es wird 1 *g* Kupfer aus reinem Kupfer II-oxyd (der Kupfergehalt muß elektrolytisch festgestellt werden) mit 30 *ccm* konz. Salzsäure in einem 1 *l*-Meßkolben in Lösung gebracht und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Hiervon werden 50 *ccm* in ein 600 *ccm*-Becherglas übergeführt, mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von etwa 200 *ccm* gebracht, mit 10 *ccm* Kaliumrhodanidlösung und 10 *ccm* Salzsäure (1:1) versetzt und mit Titan III-chloridlösung, wie bei der nachfolgenden Molybdäntitration beschrieben, titriert. Ein Unruhigwerden der Galvanometernadel zeigt den baldigen Endpunkt der Titration an, so daß die Titan III-chloridlösung hiernach nur tropfenweise zugesetzt werden soll. Der Endpunkt der Titration zeigt sich durch einen Nadelsprung über die ganze Skala des Galvanometers durch den Nullpunkt an. Die Titration muß also zum Schluß sehr vorsichtig durchgeführt werden.

Der Wirkungswert der Titan III-chloridlösung für Molybdän errechnet sich aus dem Verhältnis der Atomgewichte von Kupfer (63,57) und Molybdän (96,0). Der mit 1,51 multiplizierte Kupfertiter ergibt den Molybdäntiter.

Die Titerstellung kann auch mit einer Normalprobe Ferromolybdän erfolgen.

Arbeitsweise.

Nach Überwindung verschiedener Schwierigkeiten durch eine Reihe von Versuchsarbeiten wurde nachfolgende Arbeitsweise zusammengestellt. Ferromolybdän enthält hin und wieder Chrom, aber fast immer nicht mehr als 0,1%. Geringe Chrommengen stören den Analysengang nicht.

1 *g* Ferromolybdän wird mit etwa 20 *g* Natriumsuperoxyd im Eisentiegel aufgeschlossen. Die Schmelze wird in einem Becherglas mit Wasser behandelt. Die Lösung wird mit Natriumsuperoxyd oxydiert, 3—5 Min. gekocht, dann in einem 500 *ccm*-Meßkolben auf Marke aufgefüllt. 50 *ccm* (= 0,1 *g*) werden zur Titration entnommen. Diese 50 *ccm* werden in einem 600 *ccm*-Becherglas mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 200 *ccm* gebracht; dann werden 10 *ccm* Kaliumrhodanidlösung zugesetzt, darauf wird mit Salzsäure (1:1) neutralisiert (Lackmuspapier) und weiterhin werden 10 *ccm* Salzsäure (1:1) im Überschuß zugefügt. Die Lösung ist so fertig zur Titration und muß sofort in die Rührapparatur eingesetzt und titriert werden. Unter Rühren werden erst 3—5 *ccm* TitanIII-chloridlösung tropfenweise zugesetzt und dann läßt man die Titan III-chloridlösung in einem Strahl weiter zufließen. Gegen Ende der Titration erfolgt wieder tropfenweiser Zusatz unter jeweiligem Abwarten der Potentialeinstellung, bis der Zeiger des Galvanometers den Nullpunkt erreicht.

Zur Reinigung der Apparatur wird, wie Schaefer in seiner Arbeit angibt, etwas Ammoniak in das Titrationsglas geschüttet, dann wird 1 Min. gerührt. Alsdann entfernt man das Becherglas und spritzt die Elektroden mit Wasser sorgfältig ab. Die Apparatur ist nun wieder gebrauchsfertig. Die durch den Zusatz von Ammoniak aufgetretene Fällung von Titansäure [$Ti(OH)_4$] setzt sich nicht an der Rührapparatur fest.

Beleganalysen.

Muster Nr.	Ergebnis nach der Bleimolybdat-Methode % Mo	Ergebnis nach der Sulfid-Methode % Mo	Ergebnis potentiometrisch ermittelt % Mo
1	65,50	—	65,52
2	69,95	—	70,02
3	70,13	—	70,22
4	72,28	72,32	72,20
5	68,28	68,2	68,38
6	72,18	72,3	72,20
7	68,28	68,16	68,30
8	70,97	70,93	70,89
9	69,19	69,22	69,17
10		69,01	68,98

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode gefunden, die durch Aufschluß des Ferromolybdäns mit Natriumsuperoxyd und durch reduktometrische Titration mit Titan III-chloridlösung auf potentiometrischem Wege es ermöglicht, innerhalb $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. eine Molybdänbestimmung in Ferromolybdän mit genügender Genauigkeit auszuführen.

Der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Selens bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl.

Von

A. Sreenivasan und V. Sadasivan[1]).

Department of Biochemistry, Indian Institute of Science, Bangalore, India.

[Eingegangen am 23. Oktober 1938.]

Schon seit M. F. Lauro[2]) zuerst beobachtet hat, daß Selen bei der Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl ein guter Katalysator ist, haben zahlreiche Forscher[3]) die Möglichkeit der Anwendung der verschiedenen Formen des Selens, und zwar allein oder zusammen mit anderen Katalysatoren, zur Beschleunigung des Aufschlusses von stickstoffhaltiger organischer Substanz mit Schwefelsäure studiert. Es ist nun wohlbekannt, daß der Zusatz von etwa 0,05 *g* Selen zu dem üblichen Salzgemisch von Kaliumsulfat und Kupfersulfat die Aufschlußzeit auf etwa die Hälfte der gewöhnlich für die vollständige Oxydation benötigten Zeit herabsetzt. Bei Anwendung von Selen in Verbindung mit Mercurioxyd wird die Aufschlußzeit noch weiter verkürzt[4]).

Obgleich viele brauchbare Tatsachen über den genannten Gegenstand gesammelt worden sind, so findet sich doch kaum eine Angabe über die genaue Methode, nach der Selen die Oxydation organischer Substanz viel kräftiger zustande bringt als die andern gewöhnlich angewendeten Katalysatoren wie Kupfersulfat und Mercurioxyd. S. R. Snider und D. A. Coleman[5]) haben das Problem von dem Gesichtspunkt der Erhöhung des Siedepunktes der Schwefelsäure bei Zusatz von Selen studiert. Ihre Versuche haben jedoch gezeigt, daß Selen den Siedepunkt von Schwefel-

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Elisabeth Egenolf. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 401 (1931); vgl. diese Ztschrft. **96**, 298 (1934). — [3]) R. M. Sandstedt, Cereal Chemistry **9**, 156 (1932); vgl. diese Ztschrft. **94**, 282 (1933); J. Tennant, H. L. Harrel und A. Stull, Ind Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 410 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 298 (1934); H. E. Crossley, Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 237 T (1932); vgl. diese Ztschrft. **94**, 381 (1933); E. S. West und A. L. Brandon, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 314 (1932); vgl. diese Ztschrft. **97**, 451 (1934); H. C. Messman, Cereal Chemistry **9**, 357 (1932); vgl. auch diese Ztschrft. **100**, 328 (1935); A. E. Beet, Fuel **11**, 196 (1932); vgl. auch diese Ztschrft. **100**, 328 (1935); C. F. Davis und M. Wise, Cereal Chemistry **10**, 488 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. **100**, 329 (1935); M. F. Lauro, Oil and Soap **10**, 149 (1933); vgl. diese Ztschrft. **100**, 328 (1935); R. A. Osborn und A. Krasnitz, Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 110 (1933); vgl. diese Ztschrft. **100**, 328 (1935); A. E. Beet und D. G. Furzey, Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 108 T (1936); vgl. diese Ztschrft. **112**, 371 (1938); F. L. Ashton, Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 101 T (1937). — [4]) A. E. Beet, a. a. O.; Ch. F. Poe und Margaret E. Nalder, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 189 (1935). — [5]) Cereal Chemistry **11**, 414 (1934); vgl. diese Ztschrft. **100**, 329 (1935).

säure um einen geringeren Betrag erhöht als Mercurioxyd, obgleich Selen ein viel besserer Katalysator ist als Mercurioxyd; sie haben so zu dem Schluß geführt, daß die Wirkung des Selens nicht auf seiner Fähigkeit, den Siedepunkt der Säure zu erhöhen, sondern auf einem anderen Vorgang beruht.

In einer neueren Veröffentlichung haben W. W. Illarionow und Nina A. Ssolowjewa[1]) die Vermutung ausgesprochen, die katalytische Wirkung des Selens könne durch die Annahme erklärt werden, daß das Element ein Oxydations-Reduktions-System bildet, in dem beim Erhitzen mit Schwefelsäure das Selen zu seleniger Säure oxydiert wird, die darauf, in Gegenwart reduzierender Substanzen, zu elementarem Selen reduziert wird, so daß eine kleine Menge Selen ausreicht, um die Oxydation relativ großer Mengen organischer Substanz zu bewerkstelligen. Aber die Verfasser haben keinerlei experimentelle Prüfung zur Bestätigung dieser Tatsache angeführt und geben keine Erklärung für die Bedeutung des Mercurioxyds für den oben genannten Vorgang, die von A. E. Beet und D. G. Furzey[2]) festgestellt worden ist.

In der vorliegenden Arbeit ist der eindeutige experimentelle Beweis dafür erbracht worden, daß Selen als Sauerstoffüberträger wirkt, wenn es mit Schwefelsäure und organischer Substanz erhitzt wird, indem eine rasch verlaufende, umkehrbare Reaktion:

$$\text{Selen} + \text{Sauerstoff} \rightleftarrows \text{selenige Säure}$$

in dem System stattfindet. In Gegenwart von zugesetztem Mercurioxyd vollzieht sich eine andere umkehrbare Reaktion:

$$\text{Selenige Säure} + \text{Sauerstoff} \rightleftarrows \text{Selensäure},$$

die zeigt, daß der Zusatz von Mercurioxyd die Reaktion in der Richtung

$$\text{selenige Säure} \longrightarrow \text{Selensäure}$$

leitet, während in Abwesenheit von Mercurioxyd die Oxydation des Selens nur bis zur Stufe der selenigen Säure verläuft.

Es ist möglich, daß die Oxydation der selenigen Säure zu Selensäure durch die Wirkung von Mercurioxyd einer umkehrbaren Reaktion von folgendem Typus zuzuschreiben ist:

$$\text{Mercurioxyd} \rightleftarrows \text{Mercurooxyd} + \text{Sauerstoff};$$

aber bevor etwas Bestimmtes darüber ausgesagt werden kann, sind noch weitere Untersuchungen notwendig. Es ist wichtig, zu bemerken, daß die Selensäure eine verhältnismäßig unbeständige Säure ist, die leicht in selenige Säure und Sauerstoff zerfällt und daher ein stärkeres Oxydationsvermögen hat als die selenige Säure. Dies kann vielleicht die Tatsache erklären, daß in Gegenwart von Mercurioxyd die katalytische Wirkung des Selens stärker ist als in Abwesenheit von Mercurioxyd.

---

[1]) Diese Ztschrft. **100**, 328 (1935). — [2]) a. a. O.

Versuchsteil.

Erforderliche Reagenzien: Selen wurde in den nachfolgend beschriebenen Versuchen entweder als metallisches Selen oder in Form seiner Säuren angewendet. Es erwies sich als zweckmäßig, die Säuren in Form ihrer Kupfersalze anzuwenden, da die Selensäure unbeständig ist und dazu neigt, sich unter Bildung von seleniger Säure zu zersetzen. Das Kupferselenit wurde dargestellt durch Zusatz eines geringen Überschusses von gepulvertem Kupfercarbonat zu einer wäßrigen Lösung von Selendioxyd. Dann wurde die Mischung gegen Lackmus neutralisiert, mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad auf ein geringes Volumen eingedampft. Beim Abkühlen setzte sich das Kupferselenit als ein hellgrüner Niederschlag ab. Dieser wurde dann abfiltriert und ausgewaschen, um alles Kupferchlorid zu entfernen, und getrocknet. Die so erhaltene pulverige Substanz wurde geprüft und frei von Selensäure oder Kupferselenat gefunden.

Das Kupfersalz der Selensäure wurde dargestellt, wie dies E. R. Huff und C. R. McCrosky[1]) beschrieben haben, indem selenige Säure mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd 3 Stdn. lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt wurde. Darauf wurde die Mischung abkühlen gelassen und mit Kupfercarbonat im Überschuß behandelt. Aus dem Filtrat dieser Mischung wurde durch Zusatz von 90%igem Alkohol das Kupferselenat gefällt; durch wiederholtes Waschen mit Alkohol wurde es gereinigt. Prüfungen zeigten, daß Kupferselenit oder selenige Säure völlig abwesend war.

Nachweis von Selenit, Selenat und Selen.

Die Methode von Erich Müller[2]) fanden wir sehr geeignet zum Nachweis der Anwesenheit sowohl von Selensäure als auch von seleniger Säure in einem Gemisch beider Säuren. Die Reaktionen sind im folgenden beschrieben.

Zu einem aliquoten Teil der Probelösung (3—5 *ccm*) gibt man 3 *ccm* konz. Schwefelsäure und darauf eine kleine Menge festes Natriumsulfit. Beim Erwärmen entsteht ein roter Niederschlag von elementarem Selen, der für die Anwesenheit von seleniger Säure charakteristisch ist.

Zu einem Teil der Lösung, die Selensäure enthält, gibt man 2 *ccm* konz. Salzsäure und darauf etwas Natriumsulfit. Ein roter Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Selensäure an, die in Abwesenheit von Salzsäure nicht zu Selen reduziert wird.

In den später beschriebenen Versuchen wurde die selenige Säure vollständig zu elementarem Selen reduziert, indem so lange Schwefelsäure und Natriumsulfit zugesetzt wurden, bis das Filtrat keinen roten Nieder-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1457 (1929). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **100**, 346 (1922).

schlag mehr gab. Das Filtrat wurde dann in der oben beschriebenen Weise auf Selensäure geprüft.

Die Wirkung von Schwefelsäure auf elementares Selen und die beiden Säuren des Selens.

G. Magnus[1]) hat mitgeteilt, daß das Selen sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe löst, ohne irgendeine chemische Veränderung zu erleiden, und daß es in diesem Zustand nach Zusatz von Wasser als rotes Pulver ausfällt. Beim Erhitzen wird das Element jedoch nach folgender Gleichung zu seleniger Säure oxydiert:

$$Se + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow H_2SeO_3 + H_2O + 2\,SO_2.$$

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht ausgeführt, die Natur der Produkte zu ergründen, die bei der Behandlung des Selens unter den bei dem Säureaufschluß üblichen Bedingungen entstehen.

0,05 *g* elementares Selen wurden in einem Kjeldahlkolben mit 0,2 *g* Kupfersulfat, 6 *g* Kaliumsulfat und 20 *ccm* konz. Schwefelsäure über einem Bunsenbrenner erhitzt. Nach 15 Min. wurde das Reaktionsgemisch auf Selen, selenige Säure und Selensäure geprüft. Positive Reaktionen wurden nur für selenige Säure gefunden, während sowohl elementares Selen als auch Selensäure völlig abwesend waren. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir, wenn wir eine Mischung von 0,08 *g* Kupferselenit und dem Salz-Säure-Gemisch 15 Min. lang erhitzten. Wenn das Kupferselenit jedoch durch eine äquivalente Menge Kupferselenat (0,09 *g*) ersetzt wurde, gab das Reaktionsgemisch nach 15 Min. langem Erhitzen deutliche Reaktion sowohl auf selenige Säure als auch auf Selensäure. Offenbar war die gebildete selenige Säure durch den Zerfall der Selensäure entstanden.

Diese Versuche zeigen, daß, wenn man Selen oder selenige Säure mit heißer konz. Schwefelsäure reagieren läßt (in Anwesenheit des üblichen Salzgemisches), nur selenige Säure vorhanden und beständig ist. Wenn Kupferselenat angewendet wird, findet eine allmähliche Reduktion der Selensäure zu seleniger Säure statt, wobei schließlich nur die letztere als die beständige Verbindung übrig bleibt.

Die Wirkung des Zusatzes von Mercurioxyd.

Wenn die oben beschriebenen Versuche über die Reaktion zwischen Selen, Kupferselenit oder Kupferselenat und heißer konz. Schwefelsäure in Anwesenheit von Kaliumsulfat mit einem Zusatz von 0,5 *g* Mercurioxyd ausgeführt wurden, so machte sich eine auffallende Veränderung bemerkbar. Es ergaben sich nämlich in allen drei Fällen für Selen und selenige Säure negative Reaktionen, für Selensäure dagegen deutlich positive Reaktionen; in welcher Form das Selen ursprünglich auch angewendet wurde, in dem endgültigen Reaktionsgemisch war es tatsächlich

[1]) Poggendorffs Ann. 14, 328 (1828).

nur als Selensäure vorhanden. Diese Beobachtungen zeigen klar, daß in Abwesenheit reduzierender Stoffe, aber in Anwesenheit von Mercurioxyd, heiße konz. Schwefelsäure das Selen in die höchste Oxydationsstufe (SeO_3) überführt, während ohne Mercurioxyd das Selen in jeder Form nur in selenige Säure übergeführt wird.

Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Selenverbindungen in Gegenwart reduzierender organischer Stoffe.

Es wurden ähnliche Versuche wie die oben beschriebenen in Gegenwart reduzierender organischer Substanzen ausgeführt. In einem typischen Beispiel gelangte als organischer Stoff Reismehl zur Anwendung. Vorversuche zeigten, daß es sehr schwierig ist, während des Aufschlusses auf die verschiedenen Formen des Selens zu prüfen, weil das Gemisch heftig schäumt, besonders im Anfangsstadium. Deshalb hielten wir es für zweckmäßig, die organische Substanz mit Schwefelsäure und Salzgemisch gesondert aufzuschließen, bis das Schäumen aufhörte und das Gemisch eine dunkle Bernsteinfarbe zeigte. Wenn dieser Punkt erreicht war, wurden Anteile des Aufschlusses a) mit Selen, b) mit Kupferselenit und c) mit Kupferselenat behandelt, und zwar mit äquivalenten, 0,05 *g* Selen entsprechenden Mengen. Darauf wurde in allen Fällen der Aufschluß noch weitere 8—10 Min. fortgesetzt. Bei all diesen Versuchen setzte sich die rote amorphe Form des Selens in kleinen Mengen an den kühleren Stellen des Kolbens ab, offenbar als Folge der Reduktion der Selensäure und der selenigen Säure durch die organische Substanz und möglicherweise auch als Folge der Reduktion durch das entwickelte Schwefeldioxyd.

An diesem Punkt wurde der Aufschluß unterbrochen und in jeden der drei Aufschlußkolben Wasser gegeben. In a) wurde elementares Selen ausgefällt, während die Prüfung des Filtrats auf selenige Säure und Selensäure negativ ausfiel. In b) war sowohl Selen als auch selenige Säure anwesend, aber keine Selensäure, während in c) nur selenige Säure und Spuren von Selen nachgewiesen werden konnten. Selensäure wurde nicht gefunden.

Die Reaktionen, die mit den Aufschlüssen der verschiedenen Formen des Selens und nach beendeter Oxydation ausgeführt wurden, zeigten in jedem Fall nur die Anwesenheit von seleniger Säure an. In dem letzten Fall, in dem Kupferselenat zur Anwendung gelangte, fanden sich jedoch auch geringe Spuren von Selensäure.

Wenn man die oben beschriebenen, unter Anwendung von Selen, Kupferselenit und Kupferselenat in Gegenwart von gesondert aufgeschlossener organischer Substanz ausgeführten Versuche mit 0,5 *g* Mercurioxyd wiederholte, so waren die Ergebnisse erheblich verschieden, denn alle Versuche, Selen oder selenige Säure nachzuweisen, waren in jedem Fall vergeblich. Die einzige Form, in der Selen vorlag, war Selensäure.

Die genannten Beobachtungen lassen vermuten, daß sich zwei Reaktionen nacheinander abspielen, nämlich

Selen --➤ selenige Säure ⟶ Selensäure.

Ein Zusatz von Mercurioxyd leitet die Reaktion sogar in Gegenwart reduzierender organischer Substanz in dieser Richtung, wobei als Endprodukt Selensäure gebildet wird. In Abwesenheit von Mercurioxyd dagegen verläuft die Reaktion im allgemeinen in folgender Weise:

Selen ⟶ selenige Säure ⟵ Selensäure,

ein Beweis dafür, daß unter diesen Bedingungen die selenige Säure das beständigste Produkt ist.

Es ist also klar, daß bei der Oxydation organischer Substanz die katalytische Wirkung des Selens in Gegenwart von Mercurioxyd auf der Reaktion

Selen ⟶ selenige Säure ⟶ Selensäure

beruht, die sich in dem System abspielt.

Es muß betont werden, daß die Geschwindigkeit der vorwärts verlaufenden Reaktion so groß ist, daß in dem Reaktionsgemisch zu keinem Zeitpunkt mit Erfolg selenige Säure nachgewiesen werden kann. In Abwesenheit von Mercurioxyd vollzieht sich eine umkehrbare Reaktion

Selen ⇄ selenige Säure,

die das Selen befähigt, auf die reduzierende organische Substanz als Sauerstoffüberträger zu wirken. Aber da, wie schon beobachtet worden ist, sowohl Selen als auch selenige Säure oft in dem Gemisch nachgewiesen werden können, so erklärt sich daraus, daß kein merklicher Unterschied besteht hinsichtlich der Geschwindigkeit der vorwärts und der rückwärts verlaufenden Reaktion und daß also die oxydierende Wirkung viel geringer ist als bei Gegenwart von Mercurioxyd.

Vergleich der Vorzüge der verschiedenen Formen des Selens.

In der Absicht, die Vorzüge der verschiedenen Formen des Selens hinsichtlich ihres Einflusses auf die Geschwindigkeit des Aufschlusses organischer Substanzen mit Schwefelsäure herauszufinden, haben wir folgende Versuche ausgeführt, für die wir Proben von Reismehl, Ölkuchen (pongam cake), Blutmehl und getrocknetem Stalldünger verwendeten. Diese Stoffe wurden jeweils in Anteilen von 0,5 *g* in der üblichen Weise mit Schwefelsäure, Kupfersulfat und Kaliumsulfat aufgeschlossen. Elementares Selen (0,05 *g*) oder äquivalente Mengen Kupferselenit und Kupferselenat wurden gleichfalls zu den verschiedenen Proben zugesetzt. In der einen Versuchsreihe fügten wir außer den verschiedenen Formen des Selens auch 0,5 *g* Mercurioxyd zu. Der Aufschluß wurde auf Gasbrennern von möglichst gleichmäßiger Heizkraft[1]) ausgeführt; die Zeit,

[1]) A. Sreenivasan, Indian Journ. Agric. Science 4, 546 (1934).

die zur Erzielung eines klaren Aufschlusses notwendig war, wurde in jedem Fall notiert (s. Tab. I).

Tabelle I.
Vergleich der Aufschlußzeiten
bei Anwendung der verschiedenen Formen des Selens.

Material	Angewendete Form des Selens	Aufschlußdauer in Minuten ohne Mercurioxyd	Aufschlußdauer in Minuten mit Mercurioxyd
Reismehl	Kein Selen	80—90	60—70
	Selen	40—45	15—20
	Selenige Säure	35—40	15—20
	Selensäure	35—40	15—20
Ölkuchen	Kein Selen	90—100	70—80
	Selen	45—50	15—20
	Selenige Säure	35—45	15—20
	Selensäure	35—40	15—20
Blutmehl	Kein Selen	80—85	65—70
	Selen	40—45	15—20
	Selenige Säure	40—45	15—20
	Selensäure	35—40	15—20
Stalldünger	Kein Selen	90—100	60—70
	Selen	40—45	20—25
	Selenige Säure	45—50	15—20
	Selensäure	40—45	15—20

Im wesentlichen ähnliche Ergebnisse erhielten wir mit allen anderen untersuchten Substanzen. Außerdem war auch die Wirksamkeit der verschiedenen Formen des Selens die gleiche, sowohl für sich allein als auch in Anwesenheit von Mercurioxyd. Aber im letzteren Fall war die Oxydation der organischen Substanz in der Hälfte bis einem Drittel der in den andern Fällen erforderlichen Zeit beendet. Diese Ergebnisse hinsichtlich des genau entsprechenden Verhaltens der verschiedenen Formen des Selens bestätigen nur die früheren Beobachtungen über den Mechanismus der Wirkung des Selens.

Nun stellten wir zunächst Versuche an, um den Grad der Oxydation organischer Substanz mit und ohne Selen, und zwar sowohl mit Selen allein als auch bei Zusatz von Mercurioxyd, zu studieren, indem wir den Umfang der Kohlendioxydentwicklung in verschiedenen Zeitabschnitten verfolgten. Denn obgleich der Aufschluß, besonders in Gegenwart von Selen und Mercurioxyd, sich sehr rasch vollzieht, waren die damit verbundenen praktischen Schwierigkeiten so groß, daß eine genaue Bestimmung nicht möglich war.

Die Wirkung des Zusatzes von Selen in verschiedenen Stadien des Aufschlusses.

Der Verlauf des Aufschlusses irgendeiner organischen Substanz mittels Schwefelsäure kann in vier Abschnitte eingeteilt werden:

1. Die Periode des Schäumens;

2. die Periode, in der das Schäumen nachläßt und die Mischung dunkel gefärbt ist;

3. das Stadium, in dem der Aufschluß strohgelb oder bernsteingelb gefärbt ist, und

4. das Stadium, in dem der Aufschluß klar wird.

Außerdem ist in den meisten Fällen noch eine weitere Stufe erforderlich, das sogenannte „Nachkochen"; aber es hat sich gezeigt, daß diese „Nachkochperiode" bei Anwendung von Selen nicht notwendig ist[1]). Um die Wirkung des Selenzusatzes auf den Grad des Aufschlusses während der verschiedenen Perioden festzustellen, wurden Versuche mit Reismehl angestellt, bei denen der Aufschluß wie gewöhnlich durchgeführt wurde und der Zusatz des Selens a) gleich zu Anfang, b) nach Aufhören des Schäumens und c) beim Auftreten einer hellen Bernsteinfarbe des Aufschlusses erfolgte. In jedem der drei Fälle wurde der Aufschluß bis zum Ende fortgesetzt und die gesamte für den vollständigen Aufschluß verbrauchte Zeit notiert. Es zeigte sich, daß diese Zeit in den beiden ersten Fällen nahezu die gleiche war, nämlich 15 Min.; wenn aber der Katalysator erst in den letzten Perioden vor der Klärung zugesetzt wurde, betrug die verbrauchte Zeit fast 25—30 Min. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Wirksamkeit des Selens als Katalysator während der ersten Stufen der Oxydation der organischen Substanz am größten ist. Dies kann nur erklärt werden auf Grund des Schlusses, den wir aus den vorhergehenden Versuchen gezogen haben, die zeigen, daß Selen als Katalysator wirkt durch seine Fähigkeit, Sauerstoff zu aktivieren und leicht freizumachen und dadurch die Oxydation der organischen Substanz zu beschleunigen.

Zusammenfassung.

1. Wir haben die Reaktionen zwischen heißer konz. Schwefelsäure und den verschiedenen Formen des Selens untersucht, und zwar sowohl für sich allein als auch in Gegenwart reduzierender organischer Substanz, und ebenso die Natur der Veränderung, die eintritt, wenn außerdem Mercurioxyd zugesetzt wird.

2. Wenn Selen oder selenige Säure mit heißer konz. Schwefelsäure reagiert, so ist nur selenige Säure in einem stabilen Zustand anwesend.

---

[1]) A. E. Beet und D. G. Furzey, Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 108 T (1936); vgl. diese Ztschrft. **112**, 371 (1938). — F. L. Ashton, Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 101 T (1937). — V. Sadasivan und A. Sreenivasan, Biochem. Ztschrft. **296**, 434 (1938).

Bei Anwendung von Selensäure und Schwefelsäure wird die Selensäure leicht zu seleniger Säure abgebaut.

3. Wenn die genannten Reaktionen in Gegenwart von Mercurioxyd ausgeführt werden, so geht das Selen, gleichgültig in welcher Form es angewendet wird, in die höhere Oxydationsstufe, nämlich Selensäure, über und bleibt auch als solche bestehen.

4. In Gegenwart von reduzierender organischer Substanz und in Abwesenheit von Mercurioxyd bilden sich bei Zusatz von Selen zu heißer konz. Schwefelsäure kleine Mengen seleniger Säure. Die selenige Säure wird unter solchen Bedingungen teilweise zu elementarem Selen reduziert, während Selensäure vollständig zu seleniger Säure und zu einem kleinen Teil sogar zu elementarem Selen reduziert wird.

5. Bei Zusatz von Mercurioxyd neigen jedoch alle Formen des Selens dazu, ausschließlich als Selensäure zu existieren, selbst in Gegenwart von reduzierender organischer Substanz.

6. Wenn die Oxydation der organischen Substanz beendet ist, so liegt zugesetztes Selen, einerlei in welcher Form es zugesetzt worden ist, in Abwesenheit von Mercurioxyd allein als selenige Säure vor, in Anwesenheit von Mercurioxyd als Selensäure.

7. Der Aufschluß stickstoffhaltiger organischer Substanz mit Selen, Schwefelsäure und dem üblichen Salzgemisch verläuft bei Anwendung von Mercurioxyd etwa dreimal so schnell wie ohne Mercurioxyd. Dabei spielt es in keinem Fall eine wesentliche Rolle, in welcher Form das Selen zugesetzt wird.

8. Die Wirksamkeit des Selens als Katalysator ist am größten während der Anfangsstadien der Oxydation der organischen Substanz.

9. Auf Grund der genannten Beobachtungen wird der Schluß gezogen, daß die katalytische Wirkung des Selens in Gegenwart von Mercurioxyd auf einer umkehrbaren Reaktion beruht:

$$\text{Selen} \longrightarrow \text{selenige Säure} \rightleftarrows \text{Selensäure},$$

wobei die selenige Säure gegenüber der reduzierenden organischen Substanz als Sauerstoff-Überträger wirkt. Solange dabei noch unoxydierte organische Substanz vorliegt, ist die Geschwindigkeit der vorwärts verlaufenden Reaktion in dem oben genannten System größer als die der umgekehrten Reaktion. Wenn die Oxydation beendet ist, verläuft die Reaktion vollständig in Richtung der nach rechts zeigenden Pfeile.

In Abwesenheit von Mercurioxyd spielt sich ein anderer umkehrbarer Oxydations-Reduktionsvorgang ab:

$$\text{Selen} \rightleftarrows \text{selenige Säure},$$

der die Oxydation der organischen Substanz ermöglicht. Bei diesem Vorgang scheint kein wesentlicher Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen zu bestehen; daher ist die Oxydationswirkung hier viel schwächer als bei Anwendung von Mercurioxyd.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Schnellenbach.

Bestimmung von Legierungsbestandteilen. Um den immer mehr betonten Forderungen der Industrie nach schnellen Bestimmungen einzelner Legierungsbestandteile mit hohem Grad an Genauigkeit gerecht zu werden, empfiehlt K. Brückner[1]), sich von den klassischen Trennungsmethoden der einzelnen Bestandteile in einer einzigen Einwage zu lösen und für jeden Legierungsbestandteil eine gesonderte Einwage, deren Höhe der Menge des zu bestimmenden Elementes entspricht, zu verwenden, wie das bei der Stahlanalyse schon lange geübt wird. In seiner Arbeit über die Einzelbestimmung der Legierungselemente in Rotguß- und Bronzematerialien führt er an Hand einer Zinnbestimmung ein solches Beispiel für seinen Vorschlag an.

Für Industrieanalysen wurde früher das Zinn im Rotguß einfach durch Glühen der beim Lösen in Salpetersäure abgeschiedenen Metazinnsäure bestimmt, ohne auf die mitgefällte Antimonsäure und das absorbierte Kupfer Rücksicht zu nehmen. Heute, wo eine viel größere Genauigkeit der Zinnbestimmung verlangt wird, ist die geübte Bestimmungsmethode, die alle Fehlermöglichkeiten ausschaltet, wesentlich umständlicher und langwieriger geworden. da sie eine Ausführungszeit von 3—4 Stdn. beansprucht.

Brückner gründet nun seine Schnellbestimmung des Zinns im Rotguß auf die Möglichkeit, alle Metalle außer Zinn, die edler als Eisen sind, auf diesem abscheiden zu können. Nach Versuchen mit Eisenpulver und Eisenspänen, deren Nachteil in der Abscheidung eines Zinn in großer Menge einschließenden Kupferschlamms erkannt wurde, wurde zur Abscheidung von Kupfer und Antimon der in großer Reinheit im Handel befindliche Blumendraht verwendet. Auch dieser schied das Kupfer bei schwacher Säurekonzentration und niedriger Temperatur als zinnhaltigen Kupferschlamm ab. Um das Kupfer in zinnfreier hellroter grobkörniger Form zu erhalten, wurde in einer Säurekonzentration von 1 Teil Salzsäure in 2 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 80—90° gearbeitet. Jetzt waren die Niederschläge zinnfrei, doch gingen kleine Mengen Kupfer in der starken Säure in Lösung; durch Verdünnen der fast entfärbten Lösung auf das doppelte Volumen wurden sie wieder abgeschieden. Auf diese Weise gelang eine restlose Trennung des Zinns von Kupfer und Antimon. Schwierigkeit bereitete noch die schnelle Lösung von Rotguß in Salzsäure, die jedoch durch Verwendung von Perhydrol in wenigen Minuten gelang.

Unter Berücksichtigung aller Erfahrungen wurde folgende für alle Rotgußmaterialien geeignete und schnell durchführbare Methode ausgearbeitet:

[1]) Chem. Ztg. **61**, 951 (1937).

Je nach Zinngehalt werden 1—5 *g* Rotgußspäne im 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben in konz. Salzsäure und Perhydrol gelöst und das überschüssige Perhydrol verkocht. Die Verwendung folgender Säure- und Perhydrolmengen hat sich als zweckmäßig erwiesen:

Einwage *g*	Salzsäure *ccm*	Perhydrol *ccm*	Lösedauer Min.
1,0	15,0	7—10 (in 1 Portion)	etwa 2—5
2,5	25,0	10—15 (in 1 Portion)	„ 5—8
5,0	35,0	15—25 (in 2 Portionen)	„ 5—10
10,0	45,0	25—30 (in 3—4 Portionen)	„ 10—15

In die klare Lösung, die nach dieser Behandlung gerade die richtige Säurekonzentration aufweist, wird etwa der sechste Teil eines Blumendrahtringes zugegeben; dann wird der Kolben bis zur Abscheidung des Kupfers (Aufhellen der dunklen Farbe) auf dem Sandbad erwärmt. Die letzten Teile des Kupfers werden dann durch kräftiges Schütteln des Kolbens vollends zur Fällung gebracht. Um das Wiederauflösen von abgeschiedenem Kupfer in der starken Säure zu vermeiden, verdünnt man nun die Flüssigkeit mit Wasser auf das Doppelte, setzt noch ein Sechstel des Blumendrahtringes hinzu und erwärmt auf dem Sandbad, bis kräftige Wasserstoffentwicklung eintritt. Die heiße Flüssigkeit gießt man nun durch ein qualitatives Filter in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben und wäscht den im Kolben zurückgehaltenen Rückstand von Kupfer und Eisendraht mit kaltem, salzsäurehaltigem Wasser mehrmals aus. In das Filtrat, welches das gesamte Zinn enthält, gibt man wie üblich zinnfreie, möglichst reine Aluminiumspäne und läßt diese so lange einwirken, bis das Zinn vollkommen abgeschieden ist, ein Prozeß, der etwa 15 Min. in Anspruch nimmt. Dann gibt man zum Auflösen des Zinnschwammes und des überschüssigen Aluminiums je nach Flüssigkeitsmenge 50—80 *ccm* konz. Salzsäure zu und erwärmt unter Durchleiten von Kohlensäure zwecks Verhinderung der Oxydation des zweiwertigen Zinns bis zum Eintritt vollkommener Lösung. Nach dem Abkühlen wird dann das Stannochlorid unter Kohlensäureatmosphäre wie üblich mit 0,1—0,05 n-Jodlösung titriert. Es ist darauf zu achten, daß das Kupfer vollständig abgeschieden wird. Geringe Mengen schaden bei der Titration nicht, bei größeren Mengen ist ein scharfer Endpunkt nicht zu erzielen und die Werte fallen dann meist zu hoch aus.

Bei größeren Einwagen und Verwendung aliquoter Teile ist so viel Salzsäure zuzusetzen, daß bei der Trennung das Verhältnis von 1 Teil konz. Salzsäure zu 2 Teilen Wasser erhalten bleibt. Hat man die Lösung im Meßkolben aufgefüllt und durchgeschüttelt, so kann nach Weggießen eines Teiles die Trennung im Meßkolben vorgenommen werden und nach Abkühlen ein aliquoter Teil ohne Filtration abpipettiert und weiter behandelt werden.

Die neue Methode wurde an den verschiedensten Rotgußmaterialien mit den bisherigen Verfahren des Chemikerfachausschusses verglichen; dabei wurden durchweg übereinstimmende Ergebnisse gefunden. Vergleichswerte sind im Original angegeben. Das beschriebene Verfahren soll bei einiger Übung in 30—35 Min. auszuführen sein.

Schnelle volumetrische Bestimmung der Legierungsbestandteile erreichen I. W. Tananajew und J. Dawitaschwili[1]) durch Anwendung von Zinnamalgam zur Analyse von Legierungen. 0,2—1 *g* Bronze werden unter Erwärmen in 20—25 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst, dann wird Schwefeldioxyd weggekocht, abgekühlt und im Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. Zur Kupferbestimmung werden 25—50 *ccm* der Lösung bei 60—70° mit Zinnamalgam (8—10%ig) 5 Min. geschüttelt; das überschüssige Zinnamalgam wird entfernt und die dem Kupfer äquivalente Menge zweiwertigen Zinns mit Bichromatlösung und Diphenylamin als Indikator titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbichromatlösung entspricht 0,003179 *g* Kupfer. Zur Zinnbestimmung wird unter denselben Bedingungen, jedoch in Gegenwart von Salzsäure mit Zinnamalgam reduziert und aus dem Unterschied der in beiden Fällen verbrauchten Chromatmengen der Zinngehalt berechnet.

Bei der Analyse von Babbit wird die durch Verdünnen mit Wasser vom Bleisulfat befreite Lösung des Metalls in Schwefelsäure unter Zusatz von Salzsäure mit Zinnamalgam reduziert und durch Titration mit Bichromatlösung die Summe von Kupfer, Zinn und Antimon bestimmt. Kupfer wird durch Reduktion mit Wismutamalgam und Antimon durch direkte Titration einer getrennten Probe mit Kaliumbromatlösung ermittelt. H. Schnellenbach.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker. W. Dehio.

Literatur. H. Glatzel, Nahrung und Ernährung. 256 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1939. Preis geb. RM. 4.80.

Als 39. Band der Sammlung „Verständliche Wissenschaft" beschäftigt sich das vorliegende Buch mit der Nahrung und Ernährung und bringt „Altbekanntes und Neuerforschtes vom Essen". In 16 verschiedenen Kapiteln wird die sachgemäße Zubereitung der Nahrung abgehandelt, die sowohl vom menschlichen als auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus von allergrößter Bedeutung ist. Viele Menschen, die sich für die Fragen der Ernährung interessieren, werden mit Nutzen das Buch lesen. Zu wünschen wäre jedoch, daß dem Buch ein ausführliches Sachverzeichnis beigegeben würde, damit man sich rasch über die eine oder andere Frage unterrichten kann.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 819 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2564 (1937).

P. Pelshenke, Untersuchungsmethoden für Brotgetreide, Mehl und Brot. 288 Seiten. Verlag von Moritz Schäfer, Leipzig 1938. Preis geb. RM. 11.50.

Das Buch bringt die Methoden, die bei der Untersuchung von Brotgetreide, Mehl, Brot, Hefe, Backzutaten und Backhilfsmitteln sowie bei Teigwaren in Getreide-, Mühlen-, Bäckerei- und allgemeinen Untersuchungslaboratorien zur Anwendung kommen. Es wird also dem Chemiker, der derartige Untersuchungen auszuführen hat, ein zuverlässiger Ratgeber sein. Der Verfasser, der das Institut für Bäckerei an der Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung in Berlin leitet, will mit diesem Buch einen Beitrag zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden liefern. Bei der Bearbeitung ist auch die ausländische Literatur weitgehend herangezogen worden, wenn auch mit Rücksicht auf den Umfang von einer Mitteilung des Schrifttums leider abgesehen worden ist.

R. Fresenius.

Untersuchung von Mehl, Getreide, Brot, Stärke und Konditoreiwaren. R. M. Sandstedt[1]) hat die Ferricyanid-Maltosemethode von M. J. Blish und R. M. Sandstedt unter Abänderung auf hochdiastatische Mehle angewendet. Bei Benutzung von 5 *ccm* Mehlauszug ist die Anwendung dann bis zu einem Maltosewert von 600 möglich. Die Abänderung besteht darin, daß der Verfasser eine 0,1 n-Ferricyanidlösung an Stelle der bisherigen 0,05 n-Lösung verwendet.

Eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Gasbildungsvermögens der Mehle haben W. J. Eva, W. F. Geddes und B. Frisell[2]) vorgenommen. Geprüft wurden die Methoden von C. H. Bailey und A. H. Johnson[3]), die verbesserte manometrische Methode von M. J. Blish und R. M. Sandstedt[4]) und der Fermentograph von C. W. Brabender[5]). Geprüft wurden 94 Mehle mit einer diastatischen Kraft von 99—278 [nach L. A. Rumsey[6])]. Die geringsten experimentellen Abweichungen zeigt der Fermentograph, die höchsten die manometrische Methode. Während der dritten Gärstunde ist die Parallelität zwischen diastatischer Kraft und Gasbildungsvermögen am höchsten. Bei 6stündiger Gärung ist keine befriedigende Übereinstimmung mehr vorhanden. Nach der polarimetrischen und der refraktometrischen Methode stimmen zwar die Werte für diastatische Kraft und Gasbildungsvermögen nicht besser überein als bei der Rumsey-Methode, sie sind aber bei abgeänderten Bedingungen der Autolyse besser geeignet. Alle drei Methoden ermöglichen die Bestimmung des kritischen Zeitpunktes der Gärung, d. h. die Zeit vom Beginn der Gärung bis zum Abbrechen der Gasentwicklung, mit einer Genauigkeit von 11—16 Min. Aus den Beziehungen zwischen der Maltosezahl und der Gasentwicklung während verschiedener Zeiträume nach der

[1]) Cereal Chemistry **14**, 603 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2765 (1937). — [2]) Cereal Chemistry **14**, 458 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2764 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **71**, 357 (1927). — [4]) Cereal Chemistry **10**, 189 (1933). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 124 (1935). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **100**, 218 (1935).

kritischen Zeit geht hervor, daß außer den diastaseempfänglichen Hexosanen noch andere Faktoren an der Zuckerbildung teilnehmen. Die Bestimmung der diastatischen Kraft kann durch Erhöhung der Digestionszeit und Temperatur verbessert werden.

Zur Bestimmung kleiner Cyanidmengen in Cerealien nach dem Begasen verfahren M. M. Rainess und A. I. Krupkin[1]) in folgender Weise: Zur der zu prüfenden Lösung gibt man 2 Tropfen 1%ige Kali- oder Natronlauge und 0,5 *ccm* 0,5%ige Ferrosulfatlösung. Man erwärmt auf 60—80° und setzt nach 5 Min. 3 Tropfen 0,1%ige Ferrichloridlösung sowie 5 *ccm* 1%ige Salzsäure zu. Man erwärmt dann 1—2 Min. und läßt 1—2 Stdn. stehen. Nach 15—20 Stdn. scheidet sich ein Niederschlag von Berliner Blau aus, der aber beim Schütteln wieder in den hochdispersen Zustand übergeht und dann colorimetriert werden kann. Die Verfasser haben ein Differentialphotocolorimeter konstruiert, mit dessen Hilfe die Cyanidbestimmung in begastem Samen durchgeführt wird: Die Samenkörner werden mit Wasser und einem Weinsäure- oder Citronensäureüberschuß der Destillation unterworfen. Das Destillat wird bei Gegenwart von Lauge auf 1—2 *ccm* eingeengt und in dieser Lösung obige Prüfung ausgeführt.

Zur Auffindung von Schwefeldioxyd in Mehl behandelt man nach L. Reimers[2]) das zu untersuchende Mehl sowie eine Vergleichsprobe nach Pekar und taucht beide Proben in Kaliumjodidstärkelösung. Man behandelt dann die feuchten Muster mit Chlor, wodurch Jod freigemacht wird. Enthält das Mehl schweflige Säure, so entfärbt diese nach einigen Minuten das Muster, während die Vergleichsprobe schwach gefärbt bleibt.

Den Nachweis von Gerstenmehl neben Weizen- und Roggenmehl erbringt László Karácsonyi[3]) mit Hilfe der Färbemethode von E. Unna[4]). Während nach dieser Weizenstärke unter dem Mikroskop hell rosarot erscheint, ist Weizenkleber dunkelviolett, Roggenstärke braungelb, Roggeneiweiß rotbraun gefärbt. Gerstenstärke zeigt eine schwach blauviolette, Gersteneiweiß gegenüber Weizenkleber eine dunklere, bläulichere Farbe. Hieraus geht hervor, daß Gerstenmehl neben Roggenmehl leicht, neben Weizenmehl nur sehr schwierig zu erkennen ist.

Über Nachweis und Messung der die diastatische Spaltung im Weizenmehl beherrschenden Faktoren berichten R. M. Sandstedt, M. J. Blish, D. K. Mecham und C. E. Bode[5]). Neben β-Amylase ist im ungekeimten Korn wenigstens ein Enzym oder ein Aktivator vorhanden, der die zunächst nicht angreifbare Stärke zur Spaltung geeignet macht. Es kann dies sowohl α-Amylase als auch Amylokinase, Cytase oder ein Gemisch dieser Faktoren sein. Die nach 1 Stde. Autolyse

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, 3 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2920 (1937). — [2]) Cereal Chemistry **14**, 129 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3733 (1937). — [3]) Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ungarn **39**, 99 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2643 (1938). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **36**, 49 (1918). — [5]) Cereal Chemistry **14**, 17 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3564 (1937).

erhaltenen Maltosewerte sind abhängig von dem Enzymgehalt und vom Gehalt an angreifbarer Stärke. Durch Kochsalzlösung kann man die nach 1 Stde. Autolyse in Tätigkeit tretenden Enzyme extrahieren und durch Alkohol aus dem Extrakt fällen. Die Gegenwart dieser Enzyme erklärt die Tatsache, daß Weizenmehle mitunter höhere Gasentwicklung zeigen, als ihrem Maltosewert nach Rumsey entspricht.

Über die Faktoren, die die Ergebnisse der Weizenschrotgärmethode beeinflussen, berichtet C. O. Swanson[1]). Die Schrotgärzeit ist um so länger, je feiner das Schrot ist. In gleicher Weise sind Gärtemperatur, Teigherstellung und Lagerdauer des Schrotes von Einfluß auf die Schrotgärzeit. Die Anwendung der Methode auf Mehl in der Weise, daß man Kleie hinzufügt, gibt unbefriedigende Werte. Capronsäure und Pelargonsäure verlängern die Schrotgärzeit; dagegen üben Lecithin und ungesättigte Ölsäuren nur einen geringen, Kaliumbromat und Kaliumchlorat keinen bestimmten Einfluß auf die Schrotgärzeit aus. Der Kohlendioxydgehalt des Wassers, in dem die Teigkugel schwimmt, verlängert die Schrotgärzeit erheblich.

Mit den refraktometrischen Methoden zur Bestimmung der diastatischen Kraft im Mehl haben sich E. Munz und C. H. Bailey[2]) befaßt. Am günstigsten ist für diese Bestimmung ein Mehl-Wasser-Verhältnis von 1:4 bis 1:6. Oberhalb des Verhältnisses 1:6 wird der Quotient Maltosegehalt zu Brechungsexponent der Digestionen kleiner. Mit steigender Temperatur verlaufen Brechungsexponent und Maltosegehalt in linearem Verhältnis bis 62°. Bei höheren Temperaturen wächst der Brechungsexponent der Digestionen stärker als der Maltosegehalt.

L. H. Bailey[3]) bespricht die Methoden zur Veraschung von Getreideprodukten. Die folgende Schnellmethode scheint ihm am geeignetsten: 3 *g* Mehl befeuchtet man mit 3 *ccm* einer Lösung von 6 *g* wasserfreiem Magnesiumacetat in 1 *l* Alkohol und verascht bei 700° im Muffelofen. Die Asche ist nach $^3/_4$ Stdn. weiß gebrannt. Bei Kleie verwendet man nur 2 *g*, befeuchtet dreimal und verascht $1^1/_2$ Stdn.

Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Perboraten in Mehlen verwenden Fr. Láska und B. Rund[4]) die Methode von Ch. E. Cassal und H. Gerrans, die sich der Oxalsäure und des Curcumins bedienen. Störende Ionen, wie Brom- oder Chlorat-Ionen, werden vor der Reaktion mittels Zinks in Gegenwart von Bariumhydroxyd entfernt. Persulfat-Ionen stören nicht. Das Verfahren eignet sich zum Nachweis geringer Mengen Perborat (0,25—0,5 *mg*).

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Wasser in Brot schlägt P. A. Wawilin[5]) vor. Danach läßt man 10 *g* zerkleinertes Brot

[1]) Cereal Chemistry **14**, 419 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1909 (1937). — [2]) Cereal Chemistry **14**, 85 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3424 (1937). — [3]) Cereal Chemistry **14**, 120 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3564 (1937). — [4]) Chem. Listy **31**, 406 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2807 (1938). — [5]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 83 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2270 (1938).

15 Min. mit absolutem Alkohol stehen und berechnet aus der durch die Wasseraufnahme bedingten Dichte den Wassergehalt.

Für den Nachweis von Secale cornutum im Brot eignet sich nach B. I. Rudoschewskaja und G. A. Weiss[1]) die Extraktion mit schwefelsaurem Äther und der colorimetrische Vergleich gegen eine Farbskala von Kobaltnitrat [$Co(NO_3)_2$] in Wasser. Auch für die angenäherte quantitative Bestimmung ist die Methode brauchbar.

Mit der sanitätstechnischen Analyse von Mehl hat sich A. L. Schinkarenko[2]) befaßt. 75%iges Mehl weist eine Acidität von nicht über 2,0 auf. 85%iges und 96%iges Mehl sind als verdächtig anzusehen, wenn der Säuregrad über 2,5 liegt. Verdorbenes Mehl zeigt eine Zunahme des Gehaltes an flüchtigen Säuren bis zu 0,045%. Frisches Mehl enthielt 0,003—0,008%, ranziges Mehl über 0,01% Aldehyde. Verdorbenes Maismehl wies 0,02024% Aldehyde auf.

R. M. Sandstedt[3]) bestimmt den Rohrzucker in Mehl in der Weise, daß er 5 *ccm* des geklärten, filtrierten Mehlextraktes 13 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt, unter Wasser abkühlt und mit 10 *ccm* alkalischer 0,1 n-Ferricyanidlösung versetzt. Hierbei reduziert nur die Maltose. Nunmehr bestimmt man den Reduktionswert nach Hydrolyse. Die Differenz zwischen beiden Werten entspricht dem Rohrzuckergehalt.

Zur Bestimmung des Zusatzes von Bitterkrautsamen von der Art der Sophora alopecuroides im Mehle wird nach W. A. Ignatowitsch[4]) 1 *g* Mehl mit 1 *g* reinem Weizenmehl vermischt und vorsichtig mit Natronlauge (1 Teil Natriumhydroxyd + 2,5 Teile Wasser) übergossen. Man kann dann die gefärbten Teile von Sophora alopecuroides nach 30—50 Min. auszählen.

Über die Wasserbestimmung in Konditoreiwaren durch Destillation mit einer Mischung aus Mineralöl und Amylalkohol berichten P. Glassmann und J. Kantorer[5]). Die Verfasser haben die von K. Kubierschky[6]) vorgeschlagene Methode zur Wasserbestimmung in Kohlen auf Konditoreiwaren angewendet. Die Untersuchungen haben die Brauchbarkeit der Methode erwiesen. Nachstehend die Beschreibung der Methode: Benötigt wird eine Wasserstrahlluftpumpe, ein 300 *ccm*-Glaskolben mit flachem Boden, kurzer Liebig-Kühler, gasometrische Röhren von 25 und 50 *ccm* mit $^1/_{10}$ *ccm*-Einteilung, weiterhin entwässertes Maschinen- oder Vaselinöl (Erhitzen auf 200°, bis Schaum verschwunden ist), Gärungsisoamylalkohol vom Siedepunkt 132°, ferner trockene Bechergläser, Glasstäbe und Filterpapierschnitzel sowie schließlich Glasröhren und Gummischlauch. Besondere Beachtung ist der Wasserfreiheit aller Substanzen und Apparate zu schenken. Ausführung der Destillation: Die einem

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 77 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3546 (1937). — [2]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 73 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2282 (1937). — [3]) Cereal Chemistry **14**, 767; Bakers tech. digest **12**, 131 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 765 (1938). — [4]) Problems Nutrit. (russ.) **4**, 64 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1099 (1937). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 426 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **91**, 72 (1933).

Wassergehalt von 6—7 *ccm* entsprechende Einwage an Substanz wird mit 30 *ccm* Vaselinöl und 30 *ccm* Amylalkohol in den vorgetrockneten Kolben gebracht. Konditoreifüllsel vermischt man vorher mit Papierschnitzeln. Nun verschließt man mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, durch den eine Verbindung zum Kühler führt und durch dessen zweite Bohrung ein Thermometer gesteckt ist. Man erhitzt zunächst auf 100° über einem Asbestdrahtnetz und destilliert dann so lange, bis das Thermometer 132° anzeigt. Beträgt das Volumen des Destillats U + 3 *ccm*, worin U das Wasservolumen bedeutet, so wird die Destillation unterbrochen. Das Ende der Destillation ist auch daran zu erkennen, daß in der zum Kühler führenden Röhre keine Wassertropfen mehr zu sehen sind. Der Prozentgehalt an Wasser berechnet sich aus nachstehender Gleichung:

$$p\,\% = \frac{113{,}2\,U + 25{,}2}{\text{Einwage}}$$

Die Destillationsdauer beträgt ungefähr 45 Min.

Eine neue volumetrische Jodidmethode zur Bestimmung der Stärke beschreibt W. Whale[1]). Arbeitsvorschrift: Zu nicht mehr als 0,5 *g* Stärke gibt man 40 *ccm* einer 0,7%igen wäßrigen Kaliumhydroxydlösung, indem man die Stärke aufrührt. Unter weiterem Rühren erhitzt man im Wasserbad 10 Min. auf 90° und läßt dann die Mischung noch 20 Min. im Wasserbad. Danach bringt man die Lösung in einen 100 *ccm*-Kolben und füllt nach dem Abkühlen auf die Marke auf. 40 *ccm* der Stärkelösung werden dann in einem in Kubikzentimeter geteilten Zentrifugenrohr, das unten verjüngt ist, mit Essigsäure gegen Phenolphthalein schwach angesäuert. Alsdann setzt man 4,5 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, ferner 5 *ccm* annähernd 2 n-Kaliumacetatlösung (120 *g* Kaliumhydroxyd + 180 *ccm* Eisessig, aufgefüllt zu 1 *l*) oder 5 *ccm* 5 n-Schwefelsäure und schließlich Wasser bis zur 50 *ccm*-Marke zu. Man verschließt mit einem Gummistopfen und schleudert 10 Min. in einer Zentrifuge. 25 *ccm* der klaren Flüssigkeit werden mit 0,01 n-Thiosulfatlösung wie üblich titriert. Daraufhin wird der in dem Zentrifugenglas zurückgebliebene Niederschlag samt der darüberstehenden Flüssigkeit gleichfalls mit Thiosulfat titriert. Wurden zur Titration des Niederschlags und der darüber stehenden verbleibenden Flüssigkeit 25,0 *ccm* verbraucht, für 25 *ccm* der klaren Flüssigkeit 10,0 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung, so beansprucht der Niederschlag 15,0 *ccm*. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0,00576 erhält man die Stärke in Gramm. — Zur Stärkebestimmung in Milchprodukten ist eine Entfernung der störenden Stoffe notwendig, die wie folgt vorgenommen wird: 5 *g* Substanz werden in einem 50 *ccm*-Glas unter Zusatz einer kleinen Menge Wasser mit 0,5 *ccm* n-Jodlösung und 35 *ccm* absolutem Alkohol oder mit 40 *ccm* Industriesprit versetzt. Man ergänzt mit Wasser auf 50 *ccm*, schüttelt und schleudert. Die klare Flüssigkeit wird dann durch ein Filter gegossen; der Rückstand wird mit 70%igem Alkohol gewaschen und wieder zentrifugiert. Die klare Flüssigkeit wird wieder durch das Filter gegossen; zu dem Rückstand gibt man

[1]) Analyst **63**, 328 (1938).

30 *ccm* 8%ige alkoholische Kalilauge und erhitzt die Röhre $^1/_2$ Stde. auf 85° im Wasserbad. Hierauf verdünnt man mit absolutem Alkohol auf 50 *ccm*, korkt zu und schleudert. Die klare Flüssigkeit wird von neuem durch das Filter dekantiert und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen. Dann wird wieder geschleudert. Wieder wird durch das Filter abgegossen. Der Rückstand wird mit 40 *ccm* 0,7%iger wäßriger Kalilauge versetzt, wie oben angegeben im Wasserbad 10 Min. auf 90° erhitzt und weitere 20 Min. darin belassen. Die Stärke auf dem Filter wird durch etwas 0,7%ige Kalilauge gelöst. Beide Stärkelösungen werden vereinigt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. 40 *ccm* werden dann nach der weiter oben angegebenen Arbeitsvorschrift behandelt. — Zur Stärkebestimmung in Fleisch- und Fischpasten werden 5 *g* Substanz in einer 50 *ccm*-Röhre mit 30 *ccm* 8%iger Kalilauge versetzt; die Mischung wird $^1/_2$ Stde. im Wasserbad unter Umrühren auf 85° erhitzt. Man verdünnt dann mit Alkohol auf 50 *ccm*, verkorkt und zentrifugiert. Die klare Flüssigkeit wird wie oben durch ein Filter abgegossen, der Rückstand wird mit absolutem Alkohol behandelt und die Mischung zentrifugiert. Man dekantiert bzw. mischt mit 70%igem Alkohol und schleudert von neuem. Die klare Flüssigkeit wird wieder dekantiert und der Rückstand mit 40 *ccm* 0,7%iger Kalilauge unter Umrühren behandelt. Hierauf wird wie oben auf 90° erhitzt; der Niederschlag auf dem Filter wird mit 0,7%iger Kalilauge gelöst. Beide Stärkelösungen werden vereinigt, auf 100 *ccm* aufgefüllt und wie oben angegeben weiterbehandelt.

Mit der Bestimmung von Eiereiweiß in Teigwaren hat sich B. Rund[1]) befaßt. Zur Bestimmung der Eiprodukte in Teigwaren verwendet man absoluten Alkohol als Extraktionsmittel. Aus dem Extrakt scheiden sich in der Kälte die gebundenen phosphor- und stickstoffhaltigen Substanzen ab. Zweckmäßiger ist deshalb ein Extraktionsmittel, bei dem diese Stoffe auch in der Kälte nicht ausgeschieden werden. Hierzu eignet sich ein Gemisch von Alkohol und Benzol (1:3). In diesem Extrakt bestimmt man die gesamten extrahierten Stoffe, den Phosphoraminolipoid-Phosphor und außerdem die Stickstofflipoide. Ein Ei auf 1 *kg* Mehl erhöht den Extrakt um 0,56%, den Gehalt an Phosphatiden um 0,0066%, den Gehalt an Stickstofflipoiden um 0,0029%. Wasser-, Eier- und Lecithinteigwaren werden durch folgende Verhältnisse unterschieden:

$$\frac{\%\text{ Alkohol-Benzol-Extrakt}}{\%\text{ Phosphoraminolipoid-Phosphor}} \text{ und } \frac{\%\text{ Alkohol-Benzol-Extrakt}}{\%\text{ Ätherextrakt im Mehl.}}$$

Das Eialbumin wird wie folgt bestimmt: 20—30 *g* Substanz bei 2 Eiern je 1 *kg* Teigware, bei höheren Eigehalten (4 Eier, 6 Eier) 20 bzw. 6,5 *g*, werden im Erlenmeyerkolben 5 Min. mit 50 *ccm* Wasser geschüttelt. Nach 12 Stdn. wird filtriert. 5 *ccm* des klaren Filtrats werden in einem kalibrierten Zentrifugenröhrchen mit 2 *ccm* Esbachreagens gemischt und 24 Stdn. stehen gelassen. 0,1 *ccm* Niederschlag entspricht 0,00594 *g* Albumin. Zur Schnellbestimmung kann man zentrifugieren. 0,1 *ccm* Niederschlag entspricht dann 0,02042 *g* Eiweiß. R. Strohecker.

[1]) Sborník Masaryk. **11**, 86 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2282 (1937).

Untersuchung von Luft. An die British Thomson-Houston Co., Ltd.[1]), wurde für die Bestimmung von Quecksilberdämpfen und ähnlichen Verunreinigungen in der Luft ein englisches Patent erteilt. Das Patent verwendet einen sensibilisierten Film, der bei Gegenwart von Verunreinigungen seine Farbe ändert; z. B. wird ein mit Selen-Schwefelverbindungen sensibilisierter Film verwendet, auf den man die auf Quecksilber zu prüfende Luft bei bestimmter Temperatur auftreffen läßt.

Zum Nachweis von geringen Mengen Quecksilber in Luft geht K. Grosskopf[2]) so vor, daß er zunächst Goldchlorid ($AuCl_3$) auf reines Siliciumdioxyd-Gel fixiert. Im Vakuum wird dann die Masse bei erhöhter Temperatur getrocknet und aktiviert. Man füllt das so vorbehandelte Gel in die Prüfröhrchen des DS-Gerätes und schaltet zur Erhöhung der Spezifität der Reaktion eine Schicht aus aktivem Kieselgel vor, wodurch die in der zu prüfenden Luft enthaltenen reduzierenden Stoffe beseitigt werden, während Quecksilber nicht adsorbiert wird. Bei Gegenwart von kleinsten Quecksilbermengen in der Luft beobachtet man dann auf dem trockenen, mit Goldchlorid behandelten Gel einen scharf umrandeten Ring von metallischem, kolloidalem Gold, dessen Farbe von Grau über Schwarz nach tief Schwarzblau übergeht. Die Verfasser weisen darauf hin, daß Quecksilber nach dieser Methode quantitativ adsorbiert wird, und zwar als Quecksilberchlorid. Nach dieser Methode können noch 0,5—1 γ Hg/l nachgewiesen werden.

Ein Verfahren zur Schnellkontrolle der Schutzraumluft beschreibt J. Demesse[3]). Der Verfasser schildert einen Apparat zur Erfassung des Kohlendioxydgehaltes der Luft. Die Vorrichtung arbeitet kontinuierlich. Verdünnte Alkalibicarbonatlösung, die mit Bromthymolblau versetzt ist, durchfließt langsam ein Capillarrohr, wobei Luftbläschen mitgerissen werden. Der Farbumschlag von Blau nach Gelb deutet Sättigung der Lösung mit Kohlensäure an.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft beschreiben M. I. Kulenok und G. G. Nadsson[4]). Empfohlen wird ein tragbarer Apparat zur Bestimmung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in der Luft. Eine besondere Pumpe dient als Aspirator zur Feststellung der verwendeten Luftmenge. Zur Ermittlung des Kohlendioxyds wird die Luft durch ein mit titrierter Natriumcarbonatlösung beschicktes Absorptionsgefäß in Gegenwart von Phenolphthalein durchgesaugt. Aus der Veränderung des Titers der Carbonatlösung wird die Kohlensäuremenge der angewendeten Luft berechnet. Die Untersuchung dauert 10 bis 15 Min. Zur Bestimmung des Kohlenoxyds wird die Luft zunächst durch Kalilauge von Kohlendioxyd befreit, mit Natronkalk und konz. Schwefelsäure getrocknet, das Kohlenoxyd mittels Jodpentoxyds zu Kohlendioxyd

[1]) E. P. 460835 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 826 (1937). — [2]) Draeger-Hefte 1937, S. 3589; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2027 (1938). — [3]) Défense aér. **2**, Nr. 6, 4 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4398 (1937). — [4]) Sowjetruss. ärztl. Ztg. (russ.) **41**, 211 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2591 (1938).

oxydiert und das dabei in Freiheit gesetzte Jod vom Kaliumjodid gebunden. Die aus Kohlenoxyd gebildete Kohlendioxydmenge wird in der oben beschriebenen Weise titrimetrisch erfaßt. Hier beträgt die Bestimmungsdauer 20—30 Min. Die Werte der Methode weichen von den tatsächlichen Werten um höchstens 0,007% ab. Die gesamte Apparatur wiegt mit Futteral 3 *kg*. Das Original bringt genaue Angaben über den Apparat und seine Bedienung.

K. A. Smirnow[1]) bestimmt den Schwefelwasserstoff in der Luft colorimetrisch, und zwar in der Weise, daß er in ein Drechsel-Gefäß von 100 *ccm* Inhalt 25 *ccm* Wasser, 2 *ccm* 1%ige Nitroprussidnatriumlösung und einige Tropfen Ammoniak gibt und dann die Luft bis zum Auftreten einer deutlichen Färbung durchsaugt. Man gibt hierauf den Inhalt in ein Colorimeter und versetzt eine in gleicher Weise behandelte Vergleichslösung tropfenweise mit Arsentrisulfidlösung so lange, bis Farbengleichheit vorhanden ist. Die Arsentrisulfidlösung wird bereitet, indem man 0,0367 *g* Arsentrisulfid in einem 100 *ccm*-Meßkolben in wenig Ammoniak löst und dann bis zur Marke füllt.

Zur Bestimmung geringer Schwefeldioxyd- und Schwefelwasserstoffmengen in der Luft bemerken W. G. Gurewitsch und W. P. Wendt[2]), daß die Chromatmethoden zur Bestimmung der Schwefelsäure zu unempfindlich sind, um kleine Konzentrationen von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in Luft zu ermitteln. Die Verfasser beschreiben daher eine neue Methode, die auf der nephelometrischen Sulfat-Ionen-Bestimmung beruht. Als Grundlage dient die Messung der Trübungsintensität von Bleisulfat in Wasser-Alkohol-Gemischen mittels eines besonderen photoelektrischen Nephelometers. Schweflige Säure kann leicht in ammoniakalischer Lösung durch Luftsauerstoff zu Schwefelsäure oxydiert werden, in gleicher Weise Schwefelwasserstoff mittels Wasserstoffperoxyds.

Mit der Bestimmung geringer Schwefelwasserstoffmengen in der Luft hat sich I. S. Schereschewskaja[3]) befaßt. Die verwendete Methode beruht auf der Absorption des Schwefelwasserstoffs durch 1%ige Silbernitratlösung. Das gebildete Silbersulfid wird weiter mit 20%iger Kaliumcyanidlösung behandelt, wobei sich Kaliumsulfid bildet, das mittels Natriumplumbits erkannt wird. Die braune Lösung kann man colorimetrieren. Als Vergleichslösung wird eine Natriumthiosulfat-Lösung verwendet, die mit Silbernitrat gleichfalls Silbersulfid bildet.

Eine Bestimmung von Dinitrochlorbenzol in der Luft empfiehlt B. A. Raschkowan[4]). Sie beruht auf folgender Reaktion: Eine Acetonlösung des Dinitrochlorbenzols (Mischung von 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol und 2,6-Dinitro-1-chlorbenzol) liefert unter der Einwirkung von Alkali eine intensive fliederfarbige Tönung, die allmählich in Orange

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 240 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2592 (1938). — [2]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **6**, 962 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2216 (1937). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 572 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3523 (1937). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 576 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3523 (1937).

übergeht. Stickoxyde verhindern die Färbung. Bei Gegenwart von Stickoxyden verseift man das Dinitrochlorbenzol mittels 10%iger Natronlauge und colorimetriert die entstandene Dinitrophenolatlösung gegen eine Standardlösung des 2,4-Dinitrophenolats. R. Strohecker.

Untersuchung von Wasser. Eine schnelle Prüfung stark eisenhaltiger Brunnenwässer auf Eisen beschreibt O. Schmatolla[1]). Man gibt zu 3—4 *ccm* 10%igen Ammoniaks + 0,3 *g* Salicylsäure 200 *ccm* ganz frisches Brunnenwasser. In Gegenwart von Eisen tritt Gelbfärbung auf.

Eine einfache colorimetrische Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs beschreibt G. Gad[2]). Man füllt danach eine 50 *ccm*-Flasche mit eingeschliffenem Stopfen in der üblichen Weise mit Wasser, setzt einige Krystalle Mohrsches Salz und 1 NaOH-Plätzchen zu. Nach dem Umschütteln und Absitzenlassen löst man den Niederschlag in 3 *ccm* konz. Salzsäure und bestimmt in 2 *ccm* das dreiwertige Eisen mittels Rhodankaliums.

R. J. Robinson und H. J. Spoor[3]) bestimmen die Härte des Wassers in der Weise, daß sie 200 *ccm* Wasser mit einer Messerspitze Natriumcarbonat kochen, den Niederschlag abfiltrieren, auswaschen und dann in einer gemessenen Menge 0,1 n-Salzsäure lösen. Danach wird mittels 0,1 n-Kalilauge zurücktitriert.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser tränkt N. D. Costeanu[4]) Filtrierpapierstreifen mit Lösungen bekannten Gehaltes an Ammonium-Ionen sowie mit dem Destillat der Probe. Man vergleicht die mit einem Tropfen Neßlers Reagens auf den trockenen Streifen entstehenden Färbungen. Die Neßler-Lösung ist in üblicher Weise, jedoch mit der halben Menge Natronlauge zu bereiten.

W. Steffens[5]) hat die Brauchbarkeit der Permanganatzahl für die vergleichende Beurteilung des Verschmutzungsgrades verschiedener Flußläufe nachgeprüft. Der Verfasser fand, wie schon andere vor ihm, daß bei verschiedenen Flüssen Permanganatzahl und biochemischer Sauerstoffbedarf keineswegs übereinstimmten, und zwar handelt es sich bei den Flußläufen um Vorfluter für häusliche Abwässer und Sulfitzellstoffabwässer. Der Verfasser sieht für die Beurteilung allein den Sauerstoffhaushalt eines Gewässers als entscheidend an.

Mit den Methoden der Phosphatbestimmung in Wasser hat sich H. Liander[6]) befaßt. Nach kritischer Besprechung der bisher vorgeschlagenen Methoden berichtet der Verfasser über Versuche, bei denen anstatt Strychninnitrat Chininmolybdat-Salpetersäure verwendet wird, wobei allerdings die Fällung von Kieselsäure störend wirkt. Die Störung verschwindet jedoch bei genügendem Säurezusatz. Ein geeignetes Reagens

---

[1]) Pharm. Ztg. **82**, 985 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2037 (1938). — [2]) Gas- u. Wasserfach **81**, 59 (1938). — [3]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **34**, 554 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2932 (1938). — [4]) Journ. Pharm. Chim. [8] **25**, 101 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3688 (1937). — [5]) Chem. Ztg. **61**, 307 (1937). — [6]) Iva 1937, S. 103; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1847 (1938).

erhält man auf folgendem Weg: 40 *g* krystallisiertes Ammoniummolybdat werden unter Erwärmen in 100 *ccm* Wasser gelöst. Man filtriert und versetzt mit 15 *ccm* 1%iger wäßriger Chininsulfatlösung. Hierauf fügt man vorsichtig eine Mischung von 100 *ccm* konz. Schwefelsäure und 75 *ccm* Wasser zu; auf 10 *ccm* Phosphatlösung verwendet man 1 *ccm* Reagens. Die entstandene Färbung kann dann im Colorimeter nach 2—3 Min. gemessen werden.

Bei der Nachprüfung der wichtigsten Methoden zur Bestimmung von Mangan in Seewasser erwies sich nach W. Krassnowa[1]) die sich des Dimethyl-p-phenylendiamin-chlorhydrates bedienende am brauchbarsten. Speziell für Seewasser mußten jedoch einige Abänderungen vorgenommen werden: Eine Behandlung des Seewassers mit Salzsäure und anschließend mit Natronlauge ist überflüssig. Citronensäure wird bis zur fast vollständigen Auflösung der durch Natronlauge ausgefällten Hydrate zugegeben. Das Maximum der Färbung wird erst 10 Min. nach Zusatz des Dimethyl-p-phenylendiamin-chlorhydrates erreicht. Auf die Farbreaktion wirken störend Nitrate und Nitrite in Mengen, die 1—1,5 *mg/l* übersteigen. Dreiwertiges Eisen stört bereits in einer Konzentration von 0,1 *mg/l*. Die verwendete Natronlauge muß sodafrei sein. Der Salzgehalt des Seewassers ist bei der colorimetrischen Messung zu berücksichtigen, da er die durch Mangan bedingte Färbung beeinflußt.

R. Strohecker.

Blausäure in Lebensmitteln. An Stelle der Blausäurebestimmung in Lebensmitteln nach Liebig und Denigès empfehlen A. G. Bossin und S. Ch. Ginzburg[2]) eine Methode, die auf folgenden Gleichungen beruht:

$$HCN + AgNO_3 = HNO_3 + AgCN$$
$$2\,AgCN + Na_2S = Ag_2S + 2\,NaCN$$
$$Ag_2S + J_2 = 2\,AgJ + S$$

Das nach diesen Reaktionen verbrauchte Jod wird dabei titrimetrisch mittels Thiosulfats bzw. durch Titration des Jodüberschusses ermittelt, nachdem man die Blausäure aus der zu untersuchenden Probe unter Zusatz von Wasser und Weinsäure übergetrieben und in Natronlauge aufgefangen hat. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure verfährt man nach obigen Gleichungen. Qualitativ kann Blausäure durch die Benzidinprobe, die Berlinerblaureaktion, die Rhodanprobe und die mikroskopische Bestimmung nachgewiesen werden (Silbercyanidbildung).

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch. Mit der Untersuchung der weniger bekannten Bestandteile in der Milch, insonderheit mit den Fettsäuren des Milchfettes hat sich T. P. Hilditch[3]) befaßt. In eingehenden Ausführungen teilt der Verfasser die Fettsäurengehalte des Fettes der

[1]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **7**, 1417 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 961 (1938). — [2]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, 124 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2971 (1938). — [3]) Analyst **62**, 250 (1937).

Milch von Weidekühen verschiedener Gegenden mit und berichtet weiterhin über den Einfluß der Fütterung, in der Hauptsache der Lebertranfütterung, auf die Fettzusammensetzung. Die Ausführungen werden zweckmäßig im Original nachgelesen.

Zum Nachweis von Spuren oxydierender Agenzien in Milch empfehlen R. C. Wright und E. B. Anderson[1]) folgendes Verfahren: Zu 3 *ccm* Milch, die man auf 0—5° gekühlt hat, setzt man 3 *ccm* einer gleichfalls auf 0—5° gekühlten 78,4%igen Schwefelsäure (4 Raumteile konz. Säure + 1 Raumteil destilliertes Wasser) und mischt im Eisbad. Man läßt 10 Min. darin und prüft danach, ob eine grüngelbe Färbung aufgetreten ist, die auf Oxydationsmittel wie Hypochlorit hinweist. Bei Rahm verdünnt man zweckmäßig zuerst auf 35% Fettgehalt und behandelt 2 *ccm* dieses verdünnten Rahmes mit 8 *ccm* 71,3%iger Schwefelsäure (8 Raumteile konz. Säure + 3 Raumteile destilliertes Wasser). Die Methode beruht auf der Gegenwart stets in Hypochloritlösungen vorhandener kleiner Mengen Chlorat.

Johanna Scholz[2]) empfiehlt zur Milchfettbestimmung ein Verfahren ohne Zentrifuge und ohne Schwefelsäure. Sie bedient sich nur der von Hauptner, Berlin, gelieferten „Haha-Lösung", und zwar nur dieser einen Lösung. Die Fettabscheidung wird lediglich durch Einstellen in ein Wasserbad von 52° und mehrmaliges Schütteln bewirkt. Die Methode erfordert 24 Min. und liefert gegenüber dem Gerberverfahren Abweichungen von nicht mehr als 0,1%. Sie eignet sich für Vollmilch, Magermilch, für mit Formalin bzw. Bichromat-Formaldehyd konservierte Milch, für Labmolke, saure Molke und Buttermilch. Für Milch euterkranker Tiere ist das Verfahren nicht geeignet.

Zum Nachweis von Mastitisstreptokokken-Ausscheidungen in Sammelmilchproben nimmt W. L. Williams[3]) Stellung. Der Verfasser geht so vor, daß er die Probe nach dem Bebrüten auf Blutagar ausstreicht und schließlich den hämolytischen Streptococcus in Lackmusmilch überträgt. Hieraus hergestellte Reinkulturen geben charakteristische Reaktionen in Lackmusmilch, Natriumhippurat und in Äsculinbrühen. Die β-hämolytischen Stämme werden daraufhin geprüft, ob sie Trehalose und Sorbit abbauen.

Über die Entfärbung von Methylenblau durch Streptococcus thermophilus und Bakterium coli in sterilisierter Milch berichtet T. Matuszewski[4]). Zwischen Entfärbungsdauer des Methylenblaus und anfänglicher Keimzahl besteht nach früheren Untersuchungen an Streptococcus lactis eine gerade Beziehung, und zwar entspricht die Entfärbung der logarithmischen Phase der Bakterienzunahme; jeder Keim aktiviert in der Zeiteinheit die gleiche Wasserstoffmenge. Der in der Milch gelöste Sauerstoff und das Methylenblau wirken als

[1]) Analyst **63**, 252 (1938). — [2]) Österr. milchwirtschaftl. Ztg. **45**, 6 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2808 (1938). — [3]) Journ. Dairy Science **20**, 711 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2271 (1938). — [4]) Roczniki Nauk rolniczych i lešnych **39**, 191 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2271 (1938).

Acceptoren des aktivierten Wasserstoffs. Bei den oben genannten Bakterienarten entsprach der Zeitpunkt der Entfärbung nicht der logarithmischen Phase, die Entfärbung fand vielmehr später, erst bei Sättigung der Milch mit Keimen statt. Hierfür spricht auch die Zunahme der Acidität und die merkliche Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit gegen Ende der Entfärbung. Die Entfärbungsgeschwindigkeit des Methylenblaus durch Bakterium coli war stark vom Sauerstoffzutritt abhängig; eine gänzliche Entfärbung erfolgte nur, wenn die Milch mit einer Paraffinölschicht bedeckt war; im anderen Falle fand nur eine Entfärbung der unteren Schichten statt. Die Kurven [log der anfänglichen Zellenzahl/Entfärbungsdauer] verlaufen für Bakterium coli steiler als für die Streptokokken. Im übrigen hat stärkere Wachstumsgeschwindigkeit stets auch intensivere Wasserstoffaktivierung und daher Säuerung zur Folge.

In sehr ausführlichen Darlegungen berichten A. R. T. Tankard und C. J. H. Stock[1]) über die Arbeiten einer Kommission, die sich mit dem Schmutz in Milch befaßt. Unter anderem wird eingehend eine Methode zur Bestimmung des Schmutzes in Frischmilch mitgeteilt. Die sehr weitläufigen Ausführungen werden zweckmäßig im Original nachgelesen.

Einen neuen Apparat zur schnellen und sparsamen Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch beschreibt P. L. Temple[2]). Das Wesentliche des Apparats besteht darin, daß in einem Chlorcalciumbad gemessen wird, das auf — 2,3° eingestellt ist.

Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung des Gehaltes an Vitamin C in frischer Milch empfiehlt W. Lojander[3]). Der Verfasser hat die Methode von J. Tillmans in folgender Weise abgeändert: In 4—5 Erlenmeyerkolben gibt man je 20 *ccm* der zu untersuchenden Milch. Man pipettiert dann zum ersten Kolben 1 *ccm*, zum zweiten 2, zum dritten 3 *ccm* usw. vom 2-6-Dichlorphenol-indophenol-Indikator. Hierauf stellt man sämtliche Kolben 10 Min. ins Dunkle. Je mehr Milchproben eine weiße Farbe aufweisen, desto höher ist der Gehalt der Milch an C-Vitamin. R. Strohecker.

Untersuchung von Fleischprodukten, Fischen, Fischprodukten, Austern. K. Kácl und F. Fink[4]) beschreiben eine colorimetrische Kreatininbestimmung in Bouillonwürfeln mittels Zinkhydroxyds. *Reagenzien:* Kreatininlösung (1 *g* Kreatinin wird in 1%iger Kochsalzlösung gelöst, mit 100 *ccm* n-Salzsäure versetzt und die Mischung, mit 1%iger Kochsalzlösung zum Liter aufgefüllt, mit einigen Kubikzentimetern Toluol konserviert). 1 *ccm* = 1 *mg* Kreatinin. — Zinkchlorid-Kreatininverbindung. Man gibt zur alkoholischen Rohkreatininlösung tropfenweise Zinkchloridlösung, saugt nach einigen Stunden den Niederschlag ab, wäscht

[1]) Analyst **62**, 287 (1937). — [2]) Analyst **62**, 709 (1937). — [3]) Suomen Kemistilehti **9**, A., 111 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1047 (1937). — [4]) Časopis českoslov. Lékárnictva **17**, 333 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2972 (1938).

mit Alkohol und trocknet im Vakuum. Man reinigt die wäßrige Lösung der Krystalle mit Tierkohle und weiterhin nach Folin durch Lösen in 10 Teilen 25%iger Essigsäure und Zusatz von 2 Raumteilen Alkohol; anschließend läßt man krystallisieren. Von den Krystallen werden 1,610 *g* in 100 *ccm* n-Salzsäure gelöst; dann wird mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt. — Vergleichslösung: 25 *ccm* reiner Kreatininlösung oder der Lösung der Zinkchlorid-Additionsverbindung werden mit Wasser auf 250 *ccm* verdünnt und mit Toluol konserviert. 1 *ccm* = 0,1 *mg* Kreatinin. — 10%ige Zinksulfatlösung (10 *ccm* sollen gegen Phenolphthalein 10—11 *ccm* 0,5 n-Natronlauge verbrauchen). — *Arbeitsvorschrift:* Zu 10 *ccm* einer filtrierten Lösung von 12,5 *g* Bouillonwürfel in 250 *ccm* Wasser gibt man 10 *ccm* Zinksulfatlösung, mischt, fügt dann so viel 0,5 n-Natronlauge hinzu, wie 10 *ccm* Zinksulfatlösung entspricht, und füllt auf 100 *ccm* auf. Nach dem Mischen läßt man 10 Min. stehen und filtriert dann. Im klaren Filtrat bestimmt man das „Gesamtkreatinin", indem man 10 *ccm* im 100 *ccm*-Meßkolben mit 2 *ccm* n-Salzsäure 20 Min. im Autoklaven auf 130° oder 45—60 Min. auf 105° erhitzt. In einen zweiten Kolben gibt man eine dem Versuch entsprechende Menge der Kreatininvergleichslösung, 2 *ccm* n-Salzsäure und so viel Wasser, daß das Volumen dem Hauptversuch entspricht. Dann wird diese Lösung in derselben Weise behandelt wie die Versuchslösung. Hierauf gibt man in beide Kolben 10 *ccm* 1,2%ige carbonatfreie Pikrinsäurelösung sowie 2 *ccm* 10%ige Natronlauge und mischt um. Nach 8 Min. wird auf 100 *ccm* aufgefüllt und nach 10—15 Min. colorimetriert. Man nimmt 5 Ablesungen vor, und zwar bei künstlichem Licht. Die Höhe der Vergleichslösung wird auf 20 *ccm* eingestellt. Von dem erhaltenen Wert ist eine Korrektur von 0,82% abzuziehen.

Einen Beitrag zur Nitritbestimmung in Pökelsalz und zum Nachweis und zur Bestimmung von Nitrat neben Nitrit hat J. Peltzer[1]) gebracht. Der Verfasser macht auf die Mängel des acidimetrischen Verfahrens zur Bestimmung von Nitrit aufmerksam, das auf dem Auskochen mit überschüssiger Säure und Rücktitration dieser Säure beruht. Es wird deshalb folgende auf der Methylesterbildung beruhende Arbeitsvorschrift empfohlen: 20 *g* des Pökelsalzes werden zu 100 *ccm* gelöst. Die Lösung gibt man in eine Bürette. In einem Erlenmeyerkolben mischt man dann 15 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure mit 5 *ccm* Methylalkohol, der vorher gegebenenfalls gegen Phenolphthalein mit 0,1 n-Säure oder Lauge neutralisiert wurde. Unter Umschwenken läßt man hierauf 50 *ccm* der Salzlösung in kleinen Anteilen zu der Säure-Alkoholmischung zufließen. Der hierbei sofort gebildete Methylester der salpetrigen Säure wird durch etwa 3 Min. andauerndes Einblasen von Gebläseluft vertrieben. Nach dem Abspülen des Einleitungsrohres wird der Säureüberschuß mit 0,1 n-Lauge zurücktitriert. 1 *ccm* verbrauchte 0,1 n-Säure entspricht 6,901 *mg* Natriumnitrit nach folgender Reaktionsgleichung:

$$2\,NaNO_2 + H_2SO_4 + 2\,CH_3OH = 2\,CH_3.O.NO + Na_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

[1]) Dtsch. Lebensmittelrdsch. 1938, S. 93.

Füllt man das titrierte Reaktionsgemisch auf ein bestimmtes Volumen auf, so kann man in der Flüssigkeit den Nachweis von Nitraten führen bzw. die Nitrate darin nach H. Noll colorimetrisch mit Brucinschwefelsäure quantitativ ermitteln.

N. W. Malin[1]) hat sich mit den Methoden zur Prüfung der Konsumqualität von Fleisch und Geflügel befaßt. Am empfindlichsten sind 1. die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs nach Folin, 2. die Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Winkler, 3. die Bestimmung der Sauerstoffabsorption, 4. die p_H-Bestimmung und 5. die Bestimmung der Säurezahl des Fettes. Als qualitative Reaktionen kommen außerdem die Globulinprobe und die Destillation des freien Ammoniaks in Frage. Die etwas abgeänderten Methoden wurden wie folgt durchgeführt: Zur Stickstoffbestimmung nach Folin werden 10 *g* Fleisch mit 2—3 *g* Kochsalz und 25—30 *ccm* Wasser verrührt und mit 3 *g* Soda sowie mit 10 bis 12 *ccm* Alkohol versetzt. In üblicher Weise wird $2^1/_2$—3 Stdn. lang Luft durchgesaugt, wobei der verwendete Zylinder in ein Wasserbad von 40—45° gestellt wird. Das Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgefangen. Das Ergebnis berechnet man auf Milligramm Ammoniak je 100 *g* Fleisch. — Zur Bestimmung der Sauerstoffabsorption werden 5 *g* Fleisch in einem 300 *ccm*-Kolben mit Wasser übergossen, das man vorher durch Schütteln mit Sauerstoff gesättigt hat. Man stellt 4 solche Versuche neben 2 Blindversuchen bei einer Temperatur von 23° an. Nach 2 Stdn. bestimmt man den Sauerstoff in 2 Kolben mit Fleisch und in 2 Kontrollkolben. Nach 4 Stdn. ermittelt man in den verbliebenen Kolben den Sauerstoff. Das geschieht in der Weise, daß man 1 *ccm* Natronlauge + Kaliumjodidlösung (32 *g* Natriumhydroxyd + 10 *g* Kaliumjodid in ausgekochtem Wasser gelöst) und dann 1 *ccm* Manganochloridlösung (40 *g* Manganochlorid [$MnCl_2 . 4 H_2O$] in 100 *g* ausgekochtem Wasser) zusetzt. Man verfährt dann in üblicher Weise wie bei der Sauerstoffbestimmung in Trinkwasser.

Zur Bestimmung des Milchfettgehaltes in Sahnenheringen werden nach P. Biegler[2]) 10—12 *g* Sahnentunke im Standzylinder mit 3 *ccm* Ammoniaklösung, 10 *ccm* Alkohol, 25 *ccm* Äther und 25 *ccm* Petroläther behandelt. Nach 2 Stdn. verdampft man 40 *ccm* der Fettlösung und ermittelt in derselben Weise wie nach dem Gottlieb-Röse-Verfahren den Fettgehalt. Dann bestimmt man im Fett die Halbmikrobuttersäurezahl. Der Verfasser empfiehlt, den geforderten Milchfettgehalt in der Sahnentunke von 1 auf 1,3% zu erhöhen.

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Verderbens von Fischen hat W. P. Golmow[3]) geliefert. Der Verfasser empfiehlt folgende vereinfachte Methode: 100 *g* Substanz werden 1 Stde. im Wasserdampf destilliert. Das im Erlenmeyerkolben in Zinkacetatlösung auf-

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, Nr. 4, 66 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 766 (1938). — [2]) Fischwaren- u. Feinkost-Ind. **9**, 93 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 766 (1938). — [3]) Problems Nutrit. **6**, Nr. 4, 79 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 766 (1938).

gefangene Destillat wird 2—3 Min. gekocht und durch Glasfilter filtriert. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gibt man den Niederschlag in einen Kolben, setzt 20—50 *ccm* 0,01 n-Jodlösung und 5—6 *ccm* 10%ige Salzsäure zu und titriert mittels 0,01 n-Thiosulfatlösung. Hierdurch wird der Schwefelwasserstoffgehalt ermittelt. Zur Bestimmung der flüchtigen Basen versetzt man 25 *g* Substanz mit 200 *ccm* Wasser und 1 *g* Magnesiumoxydsuspension und destilliert die Mischung 1 Stde. im Wasserdampf. Die flüchtigen Basen werden in Schwefelsäure aufgefangen. Frische Fische dürfen nicht mehr als 20 *mg*/100 *g* flüchtige Basen aufweisen. Fische mit über 30 *mg* Basen sind unbrauchbar. Die Schwefelwasserstoffzunahme der Fische beim Lagern im Anfang des Verderbens reicht nicht für die Bewertung aus.

Zur Charakterisierung von Fisch- und Fleischprodukten hat N. A. Firssow[1]) die folgende abgeänderte Neßlerzahl-Bestimmung herangezogen: 10 *g* des zerriebenen Materials werden im Erlenmeyerkolben mit 10 *ccm* Schwefelsäure und 40 *ccm* Wasser geschüttelt. Nach Zusatz von 5 *ccm* gesättigter Seignettesalzlösung und 40 *ccm* Wasser verschließt man mit einem Stopfen mit Doppelkugelrohr. In das Rohr bringt man 10 *ccm* 0,25 n-Schwefelsäure, kocht nunmehr den Kolbeninhalt 1 Min., kühlt ab und filtriert. Zum Filtrat gibt man den Inhalt des Kugelrohres. Eine aliquote Filtratmenge versetzt man mit Natronlauge im Überschuß und bestimmt die Neßler-Zahl, indem man zu 2 *ccm* Auszug im 25 *ccm*-Meßzylinder 1 *ccm* 10—15%iger Natronlauge fügt und auf 25 *ccm* auffüllt. Diese Flüssigkeit setzt man vorsichtig zu 2 *ccm* Neßlers Reagens und vergleicht nach 10 Min. mit der Dichromatskala. Beim Verderben von Fischprodukten wurde eine merkliche Zunahme des Ammoniakgehaltes beobachtet.

Mit der Messung der Verdorbenheit von Fisch haben sich auch S. A. Beatty und N. E. Gibbons[2]) befaßt. Sie fanden, daß flüchtige Basen zum Nachweis der Verdorbenheit nur dann herangezogen werden können, wenn gleichzeitig der ursprüngliche Wert des in Frage kommenden Fisches bekannt ist. Die Zunahme an flüchtigen Basen entspricht der Bakterienzunahme. Die Autolyse ist dabei ohne Einfluß. Auch stehen die flüchtigen Basen in Beziehung zu den Geschmacksbefunden. Wegen der großen natürlichen Schwankungen ist die Methode zum Nachweis der Verdorbenheit nicht geeignet. Die Verfasser gehen deshalb so vor, daß sie die flüchtigen Basen in Ammoniak mit geringen Mengen Methylamin einerseits und andererseits einen Rest zerlegen, der vorwiegend aus Trimethylamin besteht. Bei beginnender Fäulnis steigt die Trimethylfraktion gleichzeitig mit der Bakterienzunahme schnell an. Eine Abhängigkeit von der Autolyse besteht nicht, außerdem sind die Anfangswerte der Fraktion niedrig und dabei konstant. Die Methode ist deshalb für den Nachweis der Verdorbenheit geeignet. Sie hat sich sowohl bei unbehandelten als auch bei mit Boraten behandelten Fischen bewährt.

[1]) Problems Nutrit. **6**, Nr. 4, 74 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 765 (1938). — [2]) Journ. biol. Board Canada **3**, 77 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2088 (1938).

Zur Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in Fischen trocknet W. P. Holmow[1]) (Golmow) $2^1/_2$ Stdn. bei 150^0. Die erhaltenen Werte weichen nur um 0,5—0,6% von den bei Trocknung bei 105^0 erhaltenen ab.

Den Nachweis der beginnenden Zersetzung von Fischfleisch auf Grund des Ammoniakgehaltes erbringen Kintaro Kimura und Satoshi Kumakura[2]) in folgender Weise: 50 *g* zerkleinertes Fischfleisch werden im Claisenkolben mit 150 *ccm* ammoniakfreiem Wasser, 150 *ccm* Methanol[3]), 50 *ccm* 10%iger Kaliumoxalatlösung und 50 *ccm* 15%iger Kaliumcarbonatlösung im Vakuum bei 40^0 in 30 Min. in eine Vorlage mit 0,05 n-Schwefelsäure destilliert; nun wird der Säureüberschuß ermittelt. Ammoniak (+Amin)-Gehalte unter 10 *mg* in 100 *g* deuten bei Makrelen, Austern, Krabben usw. auf größte Frische. Bei beginnender Fäulnis findet man über 20 *mg*, bei fortgeschrittener Fäulnis etwa 30 *mg*. Bei anderen Fischarten, z. B. beim Hai, weichen die Werte ab. Verarbeitetes frisches Krabbenfleisch zeigt auch wesentlich größere Werte (etwa 30 *mg* in 100 *g*).

Über biochemische Eigenschaften von frischem und verdorbenem Fischfleisch berichtet A. J. J. van de Velde[4]). Nach seinen Versuchen wird die Empfindlichkeit von gewissen Farbstoffen gegen Verdorbenheit erhöht, wenn man die Substanz mit steriler Milch mischt. Als Farbstoffe kommen dabei Methylenblau, Janusgrün und Azurufin in Frage. Bei Verwendung von Methylenblau empfiehlt sich die Benutzung von Loeffler-Lösung. Verwendet man sterile Magermilch, so wird die mikroskopische Untersuchung vereinfacht. Dispersionen von frischem Fischfleisch in Aceton sind unter der Ultralampe nur wenig leuchtend, bald nach der Aufbewahrung bei noch frischem Geruch aber fluoresziert die Substanz schwach grün, um nach einem Tag (bei 18^0) oder nach einigen Stunden bei 37^0 deutlich grün zu werden. Verursacht ist die Färbung durch kolloidal gelöste Aminosäuren, die mitunter ausflocken und damit eine Messung der Farbstärke unmöglich machen.

Eine Methode zur Bestimmung von Glykogen in Austern beschreibt J. P. Tully[5]). *Arbeitsvorschrift:* Man entfernt bei einer Reihe von Austern die Schale und läßt abtropfen. Dann schneidet man das Fleisch in kleine Stücke und stellt daraus einschließlich der austretenden Flüssigkeit eine Durchschnittsprobe her. 20 *g* der Substanz gibt man in ein 200 *ccm*-Berzelius-Becherglas, das bedeckt wird und einen Glasstab enthält. Unter Zusatz von 40—50 *ccm* heißer 56—60%iger Kalilauge digeriert man unter Rühren 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Danach kühlt man ab und verdünnt auf 100 *ccm*. 50 *ccm* der braungelb gefärbten Flüssig-

---

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, Nr. 3, 96 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2808 (1938). — [2]) Proc. fifth pacific. Sci. Congr. **5**, 3709 (1934); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2808 (1938). — [3]) Im Referat des Chem. Zentrbl. heißt es Ca_3OH statt CH_3OH. — [4]) Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **19**, 41 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3421 (1937). — [5]) Analyst **63**, 93 (1938).

keit werden in einem 200 *ccm*-Becherglas mit 80 *ccm* 95%igem Alkohol versetzt; die Mischung wird umgerührt. Man erhitzt dann auf einem Wasserbad bis zum Sieden des Alkohols. Das ausgeschiedene Glykogen haftet an der Glaswandung. Man dekantiert dann so lange durch ein Filter, gegebenenfalls unter Saugen, bis das Filtrat klar ist. Das so erhaltene Rohglykogen wird in 50 *ccm* heißem Wasser wieder gelöst und nochmals gefällt. Die zweite Fällung soll ganz weiß in einer fast farblosen Flüssigkeit sein. Man erhitzt wiederum im Wasserbad und dekantiert durch ein Filter. Den Rückstand samt Filter behandelt man mit siedendem Wasser und füllt die Lösung auf etwa 100 *ccm* auf. Nunmehr setzt man 8,5—11 *ccm* 10 n-Salzsäure zu, so daß die Lösung etwa 3—4%ig an Salzsäure ist. Man erhitzt dann 3 Stdn. im siedenden Wasserbad, kühlt hierauf ab, setzt einen Tropfen 2%ige Phenolphthaleinlösung zu der nunmehr vorliegenden Glucoselösung zu und versetzt mit konz. Kalilauge, bis eben eine Färbung auftritt. Unter Saugen wird nunmehr filtriert und das Filtrat auf 250 *ccm* gebracht. Dann wird die Glucose durch Reduktion von Kupferlösung nach einer der üblichen Weisen bestimmt. R. Strohecker.

Zuckeruntersuchungen. Aschebestimmungen. Bei der Bestimmung der Asche in Zuckerprodukten nach der Sulfatmethode fanden R. Valdez und F. Camps-Campins[1]) oft abweichende Werte, deren Unterschied 17% und mehr betrug. Sie geben eine verbesserte Methode bekannt, die auf der tropfenweisen Verbrennung einer Zuckerlösung beruht. Man mischt eine Zuckerlösung von 50° Brix mit 5 *ccm* Schwefelsäure, entnimmt die Mischung mit einer Pipette und gibt sie tropfenweise in eine heiße Platinschale, welche man auf einer schwachen freien Flamme erhitzt. Bei Anwendung einer Temperatur von 538° C verraschen die Tropfen ohne zu verkohlen und zu verspritzen. Man verascht auf diese Weise 60—100 *ccm* des Musters. Die tropfenweise Zugabe kann man in der Weise regulieren, daß man einen mit einer Klemmschraube verschließbaren Gummischlauch über den oberen Teil der Pipette zieht. Zu der kohlefreien Asche gibt man noch einige Tropfen Schwefelsäure, erhitzt 1 Stde. im Muffelofen bei 805° C, kühlt ab und wägt.

Die Bedeutung der Konzentration für die konduktometrische Aschebestimmung hat Fr. Majer[2]) näher untersucht, wobei er Konzentrationen von 26 *g* und 5 *g* auf 100 *ccm* anwendete. Zu den Lösungen wurden künstlich hergestellte Aschenmengen aus reinen Salzen sowie aus Aschesubstanzen von verschiedenen Zuckerprodukten zugesetzt. Dabei stellte sich heraus, daß die jeweilige Konzentration von nicht geringem Einfluß auf das Resultat ist, wobei es gleich ist, ob es sich dabei um anorganische oder organische Salze handelt. Die organischen Nichtzuckerstoffe sowie die kolloiden Substanzen üben dagegen keinen nennenswerten Einfluß aus.

Unter der Voraussetzung, daß der Aschegehalt des bei der konduktometrischen Aschebestimmung verwendeten Wassers bekannt ist und die

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 35 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. **61**, 97 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 149 (1937).

Instrumente genügende Empfindlichkeit besitzen, ist nach H. Buse[1]) die konduktometrische Aschenbestimmung zu empfehlen, besonders bei Zuckern mit geringem Aschengehalt, bei denen die gravimetrische Methode zu ungenaue Werte ergibt. Aus dem Farbgehalt Rückschlüsse auf den Aschegehalt zu ziehen, ist zu unsicher, da die Farbe durch Behandlung mit schwefliger Säure oder mit Entfärbungskohle beeinflußt sein kann.

v. Morgenstern[2]) beschreibt ein neues Elektrodengefäß mit verändertem Elektrodenabstand für den elektrischen Ascheschnellbestimmer. Das von ihm vorgeschlagene Gefäß ist so geeicht, daß bei einer Einwage von 26 *g* Zucker auf 100 *ccm* Lösung derselbe Aschenwert gefunden wird, wie bei einer Konzentration von 5 *g* in 100 *ccm* Lösung im üblichen Elektrodengefäß. Die von ihm mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen, daß die Apparatur praktisch in allen Fällen verwendbar ist.

Durch Vergleiche zwischen der auf chemischem und der auf elektrometrischem Wege mit Hilfe des „Salometers" ermittelten Asche von Rohrmelassen konnten D. Lever und M. M. Mazumder[3]) feststellen, daß die spezifische Leitfähigkeit der Rohrmelassen bei einer bestimmten Verdünnung eine lineare Funktion des Aschegehaltes ist. Für eine Konzentration von 0,5% geben die Verfasser folgende Berechnungsformel: % Asche = Spez. Leitfähigkeit . 14282 + 1,028. Die nach dieser Gleichung erhaltenen Ergebnisse stimmen besser mit den auf chemischem Wege ermittelten überein als die mit der Formel von Zerban und Sattler errechneten, jedoch ist keine dieser beiden Formeln auf Rübenmelassen anwendbar.

Über die Eignung der konduktometrischen Methode zur Bestimmung der Dichte von Säften und Klären hat K. Šandera[4]) Versuche ausgeführt, die die Brauchbarkeit der Methode zur Kontrolle der Konzentration von Säften und Klären sowie zur Feststellung von Unregelmäßigkeiten im Betriebe zu beweisen scheinen. Bei Dicksäften stimmen die Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Dichte nur annähernd, so daß die konduktometrische Messung hier keinen praktischen Wert besitzt; unverdünnte Klären zeigten eine raschere Zunahme der Leitfähigkeit bei fallender Konzentration als die gleichen Klären nach der Verdünnung. Die Untersuchungen von Krystallklären über die Beziehungen zwischen Dichte, Temperatur und Leitfähigkeit ergaben einen Zusammenhang zwischen der letzteren und der Temperatur.

Auch zur Bestimmung des Aschegehaltes der Rübe hat die konduktometrische Methode Anwendung gefunden. M. Šanderová, K. Šandera und V. Stehlík[5]) haben sie zur Bestimmung des löslichen Anteils der

[1]) Zentrbl. f. Zucker-Ind. **44**, 780 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2892 (1937). — [2]) Zentrbl. f. Zucker-Ind. **44**, 905 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2892 (1937). — [3]) Intern. Sugar-Journ. **38**, 214 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1816 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. **61**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1041 (1937). — [5]) Ztschrft. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. **61**, 33 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1041 (1937).

Carbonatasche, also der Alkalien, angewendet und geben dazu eine Arbeitsweise und Berechnungsformel an. Man verbrennt 10 *g* Rübenbrei ohne Anwendung von Schwefelsäure und stellt aus der Asche einen Auszug her, indem man sie mit 100 *ccm* destilliertem Wasser übergießt und ½ Stde. stehen läßt. In diesem Auszug bestimmt man die Leitfähigkeit und berechnet aus ihr die Alkalien. Bezeichnet man die lösliche Asche mit A, die Konduktometerablesung mit h und die absolute Leitfähigkeit mit H, so lautet der Ansatz zur Berechnung: $A = 9{,}5\ h\ .\ 6\ .\ H\ .\ 10^{-5}$ *mg* lösliche Asche in 100 *g* Rübe. Diese Art der Bestimmung und Berechnung ergab gute Übereinstimmung mit den auf gravimetrischem Wege gefundenen Werten.

Versuche zur colorimetrischen Bestimmung der Stickstoff-Verbindungen der Zuckerrübe veröffentlicht I. Sorgato[1]). Er benutzte dabei die Tendenz mancher Amide und Aminosäuren, mit Kupfersalzen Komplexverbindungen zu bilden, deren Löslichkeit und Krystallformen zur Identifizierung dienen können. Nach seinen Versuchen eignen sich dazu ganz besonders die α-Aminosäuren, während die β-Säuren weniger oder nur schwach und die γ-Säuren gar nicht zur Komplexsalzbildung neigen. Von besonderem Einfluß auf die Ausführung der colorimetrischen Bestimmung sind sowohl die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Nichtzuckerstoffe als auch die Adsorptionsspektren und die Acidität des Mediums. Durch die Untersuchungen konnte eine deutliche Beziehung zwischen den verschiedenen Formen der Stickstoffverbindungen festgestellt werden, die auf physiologischen Bedingungen während der Wachstumsperiode beruht. Es ergaben sich auch Beziehungen zwischen dem Zucker- und dem Stickstoffgehalt: je höher der Zuckergehalt, desto geringer ist der Stickstoffgehalt; und je unreiner die Rübe, desto größer ist ihr schädlicher Einfluß auf die Verarbeitung. Unter den löslichen Bestandteilen sind vorherrschend die Amide, deren Menge der an Aminosäuren fast gleich ist.

Über die oxalogenen Stoffe in der Rübe hat M. Kmínek[2]) einige Arbeiten veröffentlicht. Danach benutzte er zur Bestimmung des Allantoins Quecksilberacetat in soda-alkalischer Lösung. Die vorhandene Oxalsäure konnte dabei durch Behandlung mit Calciumacetatlösung und nachfolgender Zugabe von basischem Bleiacetat quantitativ entfernt werden. Es wurden jedoch zu hohe Werte für Allantoin gefunden, und weitere Versuche ergaben, daß sich noch ein Stoff im Rübensaft vorfindet, der durch saure Hydrolyse Oxalsäure freimacht. Dieser neue Stoff wurde als Oxamidsäure identifiziert. Nach einer zweiten Arbeit[3]) wurde die völlige Abscheidung der Oxamidsäure durch ein Gemisch von Quecksilberacetat und Soda (1:1) erreicht; die erhaltene Säure wurde dann mit Lauge bzw. Salzsäure zu Ammoniak und Oxalsäure hydrolysiert

[1]) Ind. saccharif. ital. **29**, 208 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1816 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. **61**, 41 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 740 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. **61**, 73 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1815 (1937).

und ihre Menge aus diesen beiden Substanzen berechnet. In der Arbeit wird eine Methode zur Bestimmung von Allantoin und Oxamidsäure sowie eine Darstellungsweise der letzteren eingehend beschrieben. Die Oxamidsäure konnte durch Ausfällen mit verschiedenen Konzentrationen basischen Bleiacetats isoliert und in Form ihres Calciumsalzes mikroanalytisch identifiziert werden. Das Vorkommen dieses Stoffes in der Rübe war bisher noch nicht bekannt; dieser stellt einen neuen stickstoffhaltigen oxalogenen Bestandteil derselben dar.

Zur Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit hat A. Ssokowych[1]) eine Schnellmethode ausgearbeitet. Man verreibt 6 *g* Malz, schüttelt es 5 Min. mit 100 *ccm* Alkohol und filtriert durch Absaugen. Vom trüben Filtrat setzt man 5 *ccm* zu 100 *ccm* einer Stärkelösung (1:300) und verzuckert sie 6 Min. bei 60°. Dann kühlt man auf 20° ab, versetzt die Lösung mit 5 *ccm* Fehlingscher Lösung, die man vorher mit Wasser (1:5) verdünnt hat, läßt die Mischung 20 Min. im siedenden Wasserbad stehen und sucht diejenige Probe heraus, welche mit Ferrocyankalium keine Kupferreaktion mehr gibt.

Produkte der Zuckerindustrie. Zur Unterscheidung von Raffinade, Weißzucker und Melis hat H. Jüttner[2]) verschiedene Untersuchungen ausgeführt. Verschiedene Sorten der genannten Zucker wurden auf ihren Aschegehalt, ihre Krystallisationsgeschwindigkeit sowie auf ihre Verfärbung beim Kochen und ihre Bräunung beim trocknen Erhitzen geprüft. Meliszucker ist an seinem Aschegehalt von über 0,011% zu erkennen, im übrigen müssen aber bei allen Sorten sämtliche erwähnten Prüfungen ausgeführt werden, um zu einer Charakterisierung des Zuckers zu gelangen.

Zur Bestimmung von Kolloiden in den Produkten der Zuckerindustrie hat S. J. Korolkoff[3]) eine Vereinfachung der Methode von Dumanski und Charin bekanntgegeben und deren Brauchbarkeit durch reiches Zahlenmaterial belegt.

Über die photoelektrische Bewertung von Weißzuckern und ihren Lösungen durch Reflexions- und Lichtdurchlassungsmessungen veröffentlichen J. C. Keane und B. A. Brice[4]) eine ausführliche Arbeit, in der sie die Konstruktion und Handhabung eines geeigneten photoelektrischen Apparates beschreiben. Die Verfasser besprechen dabei auch die Grundlagen zur Ausführung von Farb- und Trübungsmessungen ohne Filtration. Zur Erhärtung der Versuche wurden die Typen von zehn Proben Weißzucker durch verschiedene Beobachter festgestellt und ebenso die Reflexionsmessungen ausgeführt, wobei gut übereinstimmende Resultate erhalten wurden. Außerdem wird in der Arbeit auch noch die Wirkung der Korngröße und der Farbstoffe auf die

[1]) Gärungs-Ind. (russ.) **13**, 50 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1307 (1937). — [2]) Deutsche Zucker-Ind. **61**, 563 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 742 (1937). — [3]) Bull. Assoc. Chimistes **53**, 764 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1305 (1937). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 258 (1937).

Reflexion mit Angabe verschiedener Untersuchungsergebnisse genauer besprochen und die Eignung der photoelektrischen Messung zur Bewertung von Verbrauchszuckern durch die Angabe der Prüfungsergebnisse von 60 verschiedenen Zuckerproben bewiesen.

Über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Zucker liegt wieder eine größere Anzahl von Arbeiten vor. Was die jodometrischen Methoden anbetrifft, so hat H. S. Miller[1]) sich mit dem Einfluß der Zeit auf die Oxydation beschäftigt. Er fand dabei, daß die Oxydation von Glucose durch alkalische Jodlösung schneller erfolgt als die von Lactose. Nach einer Einwirkungszeit von 8 Min. wurden im Durchschnitt 99,5% der Glucose wiedergefunden, während nach derselben Zeit nur 92,2% der Lactose erhalten wurden. Für Lactose betrug die Reaktionszeit 15 Min. Ebenso wurde festgestellt, daß ein Gemisch gleicher Mengen dieser beiden Zucker in alkalischer Lösung durch Jod schwerer zu oxydieren ist, als jeder der beiden für sich; war Saccharose zugegen, so wurde ein Gemisch von Glucose und Lactose in 5 Min. völlig oxydiert, und eine Einwirkungszeit von 15 Min. bewirkte bereits eine Überoxydation.

Eine Arbeitsvorschrift zur jodometrischen Zuckerbestimmung mit Hilfe von Kaliumjodid und Kaliumrhodanid bringt G. Raffetto[2]). Er hat diese Methode bei seiner Arbeit über störende Faktoren bei der Invertzuckerbestimmung angewendet. Nach seinen Angaben kocht man 20 *ccm* Fehlingscher Lösung mit 20 *ccm* der Zuckerlösung 2 Min. lang, unterbricht darauf das Kochen durch Zugabe von 50 *ccm* Wasser und kühlt auf 15° ab. Dann setzt man 2,5 *ccm* einer Lösung hinzu, die in 250 *ccm* 10 *g* Kaliumjodid und 65 *g* Kaliumrhodanid enthält, und hierauf 25 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (150 *ccm* konz. Säure zu 1 *l*). Sobald sich die Mischung zu trüben beginnt, was in etwa 15 bis 30 Sek. eintritt, titriert man mit einer 0,1387 n-Thiosulfatlösung, die man in schnellem Strahle zufließen läßt.

Eine ähnliche Methode benutzt J. Bitskei[3]), der die Methode von N. Schoorl[4]) seiner Arbeitsweise zugrunde gelegt und sie mit seiner Methode der Kupferbestimmung[5]) verbunden hat, wobei er den indirekten Weg einschlägt, um die Filtration und die Auflösung des Cuprooxyds zu vermeiden. Außer der Kupfersulfat- (A) und der alkalischen Seignettesalzlösung (B) braucht man zur Ausführung der Bestimmung noch 0,2 n- oder 0,1 n-Thiosulfatlösung, 0,1 n-Jodlösung, festes Kaliumjodid, 10%ige Essigsäure und 10%ige Kaliumrhodanidlösung. Um die den zur Bestimmung benutzten 10 *ccm* der Lösung A äquivalente Menge Thiosulfatlösung zu ermitteln, gibt man 10 *ccm* der Lösung A in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben und fügt 30 *ccm* Wasser, 5 bis 10 Marmorstückchen und 10 *ccm* der Lösung B hinzu. Die Mischung bringt man innerhalb 3 Min. zum Kochen, erhält sie 2 Min. in schwachem Sieden, kühlt ab und

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 37 (1937). — [2]) Ind. saccharif. ital. **29**, 386 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 681 (1937). — [3]) Angew. Chem. **49**, 310 (1936). — [4]) N. Schoorl u. A. Regenbogen, diese Ztschrft. **56**, 191 (1917). — [5]) Diese Ztschrft. **102**, 35 (1935).

setzt 20 *ccm* der 0,2 n- oder 40 *ccm* der 0,1 n-Thiosulfatlösung, 20 *ccm* 10%ige Essigsäure, 3 *g* festes Kaliumjodid und, nach 3—4maligem Umschwenken, 10 *ccm* 10%ige Kaliumrhodanidlösung hinzu, läßt 2 Min. stehen, fügt noch 3—4 *ccm* einer Stärkelösung zu und titriert mit 0,1 n-Jodlösung den Überschuß an Thiosulfat zurück. Zieht man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n-Thiosulfatlösung von der Anzahl der zugesetzten Kubikzentimeter ab, so hat man ein- für allemal die den 10 *ccm* Kupfersulfatlösung äquivalente Menge 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Die Zuckerbestimmung wird in derselben Weise ausgeführt, doch setzt man hier nur die bekannte „äquivalente" Menge der Thiosulfatlösung hinzu, da dann die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter 0,1 n-Jodlösung nach der Tabelle von Schoorl den gesuchten Zuckergehalt ergibt.

Aus den von Bitskei mit Glucose, Saccharose, Fructose, Galactose, Lactose, Maltose und Mannose ausgeführten Versuchen ist zu ersehen, daß der infolge Oxydation des Cuprooxyds entstandene Fehler so gering ist, daß er wohl praktisch vernachlässigt werden kann. Der Arbeit sind die Tabellen über die ausgeführten Versuche beigegeben.

Nach J. J. Strishewski und M. R. Kotljarenko[1]) arbeitet man in nachfolgender Weise: Die mit Fehlingscher Lösung 2 Min. lang gekochte Lösung kühlt man auf 25° ab, filtriert, wäscht 3mal nach und löst das Kupferoxydul in saurer Permanganatlösung [25 *ccm* 0,5 n-Permanganatlösung + 25 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:6)]. Den Überschuß an Permanganatlösung titriert man mit 0,5 n-Oxalsäure-Lösung zurück und bestimmt das Kupfer dann jodometrisch in üblicher Weise.

Die bei der Filtration des Kupferoxyduls häufig benutzten Glassintertiegel von Schott besitzen nach P. Balavoine[2]) eine deutliche Alkalilöslichkeit, die bei einem Versuch Verluste von 2—3 *mg* verursachen kann. Nach Balavoines Vorschlag wäre es daher besser, die Tara der Tiegel erst nach Ausführung der Bestimmung einzusetzen.

Zur Bestimmung reduzierender Zucker in Handelsprodukten und Rohzuckern verwendet F. Baerts[3]) eine Kombination der Methode nach Herzfeld mit der Methode nach Bertrand. Zuerst wird die Zuckerlösung gereinigt; zu diesem Zwecke löst F. Baerts 27,5 *g* des Zuckers in 80—90 *g* Wasser auf und setzt ein wenig einer neutralen Bleiessiglösung zu. Die Bleiessiglösung stellt man sich durch Auflösen von 300 *g* Bleiacetat in Wasser, Neutralisation mit Essigsäure und Auffüllen zum Liter her. Die mit Bleiessig versetzte Lösung wird auf 125 *ccm* aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat gibt man 100 *ccm* in einen trocknen Kolben, setzt 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und fällt das Blei durch tropfenweise Zugabe einer konzentrierten wäßrigen Kaliumcarbonatlösung bis zur Rosafärbung. Man füllt auf 110 *ccm* auf und filtriert. 50 *ccm* des klaren Filtrats mischt man in einem Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* Inhalt mit 50 *ccm* Fehlingscher Lösung (Mischung von I und II).

[1]) Soviet Sugar (russ.) 1936, Nr. 9, 24; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2693 (1937). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 323 (1934). — [3]) Sucrerie Belge **52**, 186 (1933).

Die Flüssigkeit bringt man innerhalb von 3 bis 4 Min. zum Kochen, läßt sie genau 2 Min. schwach kochen, nimmt sie dann von der Flamme und setzt 100 *ccm* kaltes, frisch aufgekochtes Wasser hinzu, um die Einwirkung der Saccharose zu verhindern. Man läßt das Oxydul sich absetzen, dekantiert vorsichtig durch ein Asbestfilter, wäscht mit Wasser nach, setzt das Filter auf einen anderen Kolben und löst das Oxydul auf dem Filter mit einer Eisenlösung, die man sich durch Lösen von 50 *g* EisenIII-sulfat und 200 *g* Schwefelsäure in Wasser und Auffüllen zum Liter herstellt. Man spült gründlich mit ausgekochtem, destilliertem Wasser nach und titriert mit einer Permanganatlösung, die im Liter 2,5 *g* Kaliumpermanganat enthält. Die Permanganatlösung stellt F. Baerts gegen Natriumoxalat ein und berechnet ihren Kupferwert aus der Formel: $\frac{\text{Gewicht des Natriumoxalats}}{\textit{ccm} \text{ Permanganatlösung}} \times 0{,}949$. 1 *ccm* einer genau bereiteten Permanganatlösung entspricht 5 *mg* Cu.

Einer anderen Arbeit zufolge haben F Baerts und G. Binard[1]) Versuche darüber angestellt, inwieweit sich die von L. Eynon und J. H. Lane[2]) ausgearbeitete Methode, die auf der Entfärbung von Methylenblau beruht, zur Bestimmung reduzierender Zucker in einem alkalischen Medium eignet. Nach den Angaben der Verfasser läßt sich die Methode sehr gut gebrauchen und gestattet, Mengen bis 0,1% mit genügender Sicherheit nachzuweisen. Außerdem ist die Beständigkeit der Entfärbungszeit ein gutes Kriterium für die Reinheit der verschiedenen Zuckersorten. In der Arbeit werden genaue Tabellen der Entfärbungszeiten für Mischungen von Glucose und Lävulose allein und mit Saccharose angegeben. F. Baerts und G. Binard fügen dabei zu der Zuckerlösung 0,5 *ccm* Fehlingsche Lösung und 0,5 *ccm* einer 1%igen Lösung von Methylenblau (med. „Grübler").

D. T. Englis und E. G. Lynn[3]) benutzen bei der Titration nach Eynon und Lane einen elektrischen Cenco-Erhitzer (2,3 Amp. bei 110 Volt). Nach ihrer Mitteilung haben sie sehr gute Resultate und nur ganz geringe Unterschiede dabei erhalten.

Nach den Untersuchungen von A. Malkow[4]) gibt eine Bestimmung von Invertzucker nach Fehling in Gegenwart von Phosphaten unrichtige Werte. Bei der Methode nach Bertrand bewirkt die Gegenwart von Dinatriumphosphat bei invertierter Saccharose einen erniedrigten Wert, während die Bestimmung von Glucose dadurch nicht beeinflußt wird. Die genannte Erniedrigung bei invertierter Saccharose ist daher wohl auf die Fructose zurückzuführen. A. Malkow stellt auch noch fest, daß der Einfluß von Dinatriumphosphat größer ist als der von Natriumpyrophosphat.

Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Glucose, Fructose und Invertzucker im Beisein und in Abwesenheit von Saccharose gibt

[1]) Sucrerie Belge **52**, 309 (1933). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 385 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 314 (1937). — [4]) Chem. Journ Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1254 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 392 (1937).

R. B. Whitmoyer[1]) bekannt. Die Methode beruht auf der Reduktion von Ferricyankalium in alkalischer Lösung und nachheriger Oxydation des gebildeten Ferrocyanids durch Titration mit einer Cerisulfatlösung. Zur Ausführung der Bestimmung wird folgende Arbeitsweise angegeben: In einen 125 *ccm*-Kolben gibt man 5 *ccm* einer Lösung, die 8 *g* Kaliumferricyanid im Liter enthält, setzt 15 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Natriumcarbonatlösung (140 *g* $Na_2CO_3 . H_2O$ im Liter) hinzu und erwärmt 4,5 Min. auf 25° C. Dann fügt man 100 *ccm* der Zuckerlösung hinzu, die man vorher auf 25° erwärmt hat, und stellt die Mischung in ein Wasserbad von 80°. In diesem bleibt die Mischung 30 Min., während man sie mit einem Glasstab häufig umrührt. Danach bringt man die Mischung in ein Bad von 25°. Nach dem Abkühlen gießt man alles in ein Becherglas von 400 *ccm* Inhalt, wäscht den Kolben 3mal mit je 5 *ccm* destilliertem Wasser nach, säuert die Mischung durch Zugabe von 5,7 *ccm* einer 4.3 m-Schwefelsäure an und titriert mit einer 0,01 m-Cerisulfatlösung. Zur Titration soll man eine Mikrobürette nach Folin benutzen, bei welcher jeder Tropfen 0,015 *ccm* ausmacht. Man läßt die Cerisulfatlösung tropfenweise unter ständigem Umrühren bis etwa 0,1 *ccm* vor dem Endpunkt zufließen, setzt dann 5 Tropfen einer 0,4%igen Alphazurin-G-Lösung zu und titriert bis zum Umschlag von Gelblichgrün nach Braun.

Bei Invertzucker ist die Reduktion des Ferricyanids konstant. Es entsprechen dabei unter den genannten Bedingungen 0,545 *ccm* der 0,01 m-Cerisulfatlösung genau 0,2 *mg* Invertzucker.

Bei dieser Methode sind Chloride und Tartrate praktisch ohne Einfluß auf die Reduktion durch Invertzucker, während Acetat- und Citratpuffer nur geringen Einfluß ausüben.

Ein Verfahren zur direkten Titration der verschiedenen Zucker mit einer ammoniakalischen Kupferlösung geben Ligor Bey, Rezat Bey und G. Valensi[2]) bekannt. Die ammoniakalische Kupferlösung stellt man sich her durch Auflösen von 2,139 *g* Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5 H_2O$) und je 10,5 *g* Kaliumjodid, Kaliumhydroxyd und Seignettesalz sowie 250 *ccm* Ammoniak in Wasser und Auffüllen der Lösung zum Liter. Zu jeder Bestimmung verwendet man 80 *ccm* des Reagenses, wobei der Ammoniakgehalt der Lösung keinen Einfluß auf das Reduktionsvermögen der Zucker ausübt, wenn die Konzentration größer als 150 *ccm* im Liter ist. Einen wesentlichen Faktor stellt aber die Kochdauer dar, da bei den Monosacchariden das Reduktionsvermögen in den ersten 10 Min. konstant bleibt, dann aber langsam zuzunehmen beginnt. Bei den Disacchariden dagegen findet gerade in den ersten Minuten eine starke Zunahme des Reduktionsvermögens statt und erst nach einer Kochdauer von 15 Min. tritt hier Konstanz ein. Aus diesem Grunde müssen Monosaccharide nach 7 Min. und Disaccharide nach 15 Min. Kochdauer titriert werden, wobei die Konzentration der Zuckerlösung nur eine nebensächliche Rolle spielt und vernachlässigt werden kann.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 268 (1934). — [2]) Compt. rend. **196**, 546 (1933) und Bull. Soc. chim. de France (4) **53**, 407 (1933).

Zur Berechnung der Titrationswerte sind für jede Zuckerart besondere Konstanten ermittelt worden; die Berechnung geschieht nach folgendem Ansatz: Bedeutet x die Konzentration der Zuckerlösung, n die Anzahl Kubikzentimeter derselben, die zur Entfärbung von 80 *ccm* des Reagenses verbraucht worden sind, so ist $x = \frac{b}{a + n}$. Die Größen a und b haben folgende Werte: Glucose a = 20,3, b = 0,23, Fructose a = 21,7, b = 0,15; Invertzucker a = 20,9, b = 0,16; Lactose a = 29,4, b = 0,59; Maltose a = 40,2, b = 0,33.

V. J. Harding und C. E. Downs[1]) weisen bezüglich der Zuckerbestimmung nach P. A. Shaffer und A. F. Hartmann[2]) darauf hin, daß der p_H-Wert der Lösung B[3]) von großem Einfluß auf die Bestimmung ist; er läßt sich durch Änderung des Verhältnisses von Natriumcarbonat zu -bicarbonat je nach Bedarf verändern. Bei der Bestimmung von Fructose, Glucosamin und Glucuronsäure soll der p_H-Wert der Lösung 8 bis 9 und das Verhältnis von Carbonat zu Bicarbonat 0,2:0,1 m betragen, während bei Cystin, Glutathion und Mannose der p_H-Wert etwa 11 sein soll. V. J. Harding und C. E. Downs geben auch eine Methode zur Entfernung von Ammoniumsalzen an, die die Bestimmung stören. Sie setzen wenig Kaliumdihydrophosphat zu, schütteln 25 *ccm* der Zuckerlösung mit 1 *g* calciniertem Magnesiumoxyd, filtrieren und bringen die Zuckerlösung auf einen p_H-Wert von 6,5, indem sie zu dem Filtrat 1 bis 2 Tropfen einer 5 n-Schwefelsäure geben. Durch diese Behandlung wird der Zuckergehalt nicht verändert. Mit Recht weisen sie aber darauf hin, daß für jede Zuckerart auch bestimmte Reagenzien erforderlich sind. E. J. King, G. A. D. Haslewood und G. A. Grant[4]) machen darauf aufmerksam, daß bei der Herstellung des Reagenses von V. J. Harding die Verwendung von gewöhnlichem wasserfreien Natriumcarbonat Fehlresultate verursachen kann.

Zur Feststellung der Gesetzmäßigkeiten bei der Reaktion von Invertzucker und Saccharose mit kupferhaltigen alkalischen Lösungen haben O. Spengler, F. Tödt und M. Scheuer[5]) den Einfluß verschiedener Faktoren, wie der Zusammensetzung der Lösung, der Dauer der Reaktion und der Höhe der Temperatur, näher untersucht. In der Arbeit geben sie für verschieden zusammengesetzte Lösungen die Abhängigkeit der reduzierten Kupfermenge von der Reaktionsdauer bei verschiedenem p_H-Wert in Kurven wieder. So verbraucht eine 10fach verdünnte Müllersche Lösung, bei der das Natriumhydroxyd der Fehlingschen Lösung durch die äquivalente Menge Natriumcarbonat ersetzt ist, bei einem p_H-Wert von 10,4 genau 6 Äquivalente Kupfer für 1 Mol Hexose. Bei einem p_H-Wert von 9 werden über 7 Äquivalente Kupfer verbraucht, und dadurch,

[1]) Journ. of Biol. Chem. **101**, 487 (1933). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **88**, 395 (1932). — [3]) Sie besteht aus 50 *g* Natriumbicarbonat (wasserfrei), 40 *g* wasserfreiem Natriumcarbonat, 24 *g* Seignettesalz, 30,8 *g* Kaliumoxalat und 1,4 *g* Kaliumjodat im *l* Wasser. — [4]) Nature **137**, 872 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4273 (1937). — [5]) Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. **86**, 130, 322 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2032 (1936).

daß die Reaktion langsam verläuft, bestimmen hauptsächlich der p_H-Wert und die Kupferkonzentration den Endwert, den man mit Invertzucker erhält. Die Bestimmung des reduzierten Kupfers erfolgt nach Abkühlung durch Zugabe eines Überschusses einer 0,033 n-Jodlösung und Rücktitration mit Thiosulfatlösung, nachdem man die Lösung vorher stark angesäuert hat. Auf Grund von Versuchen wird in der Arbeit eine neue Vorschrift zur Bestimmung von Invertzucker in Rohzucker gegeben, die genauere Werte liefert und einfacher auszuführen ist als die übliche Methode nach Herzfeld. Außerdem verläuft die Reaktion bei dieser Methode stöchiometrisch und das Resultat ist von der Reaktionsdauer unabhängig.

Zur Unterscheidung von Glucose, Saccharose und Lactose hat E. A. Lum[1]) Reaktionen angegeben, die aber nur bei reinen Zuckern und nicht bei Mischungen derselben verwendet werden können. Glucose und Lactose geben in wäßriger, schwach alkalischer Lösung mit Pikrinsäure eine tiefrote Färbung. Mit Resorcin und konz. Schwefelsäure tritt die rote Färbung in jedem Falle beim Erwärmen auf; bei Saccharose aber zeigt sich eine sofortige Trübung der Lösung, sie wird braunstichig, während bei Glucose diese Trübung nur langsam in Erscheinung tritt und bei Lactose die Lösung auch beim Abkühlen klar bleibt. Diese Reaktion hat A. King[2]) nachgeprüft und in der Weise geändert, daß er die Substanz zusammen mit dem Resorcin kalt löst, und zwar gleich in 10—20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure, dann das Reagensglas in ein Becherglas mit warmem Wasser stellt und dieses mit kleiner Flamme warm hält.

P. Fleury und J. Courtois[3]) haben die Fällung der Zucker und mehrwertigen Alkohole durch die Hydroxyde der Schwermetalle in alkalischen Flüssigkeiten geprüft. Von Schwermetallhydroxyden wurden diejenigen von Zn, Hg, Co, Bi, Ni, Pb, Cr, Cu, Cd, Al und Fe verwendet, von Laugen Natriumhydroxyd, Bariumhydroxyd und Ammoniumhydroxyd. Dabei ergab sich, daß die Komplexverbindungen der meisten Zucker durch Eisen am stärksten gefällt und die maximalen Fällungen bei Anwendung von Bariumhydroxyd erhalten wurden. In überschüssiger Natronlauge waren die meisten Komplexverbindungen wieder löslich.

Zur Bestimmung von Dextrin in Gegenwart von Leim unterwirft J. Alexander[4]) das Gemisch der Hydrolyse, indem er es mit 5%iger Salzsäure versetzt und mehrere Stunden auf 60° hält. Darauf wird die Mischung neutralisiert und die gebildete Dextrose nach Benedict oder Fehling quantitativ bestimmt.

Auf die Beschlüsse der „Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung" in London im Jahre 1932[5]) sei hier nur kurz verwiesen. Auf der Sitzung der Kom-

[1]) Pharm. Journ. **129**, 371 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1659 (1933). — [2]) Pharm. Journ. **129**, 432 (1932). — [3]) Journ. Pharm. Chim. **16**, 97 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3218 (1932) und Compt. rend. **194**, 728 (1932). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 200 (1933). — [5]) Analyst **58**, 156 (1933).

mission in London im Jahre 1936[1]) wurde zuerst mitgeteilt, daß zur Beurteilung der Raffinationseigenschaften roher Rohr- und Rübenzucker die elektrometrische Aschenbestimmung zu empfehlen ist, die auch bei der Bewertung raffinierter Zucker neben der gravimetrischen ausgeführt werden soll.

Zur Bestimmung reduzierender Zucker wird die Methode des Berliner Institutes für Zucker-Industrie empfohlen, bei der die Reduktion des Kupfers stöchiometrisch verläuft und sowohl Glucose als auch Invertzucker 6 Äquivalente Cu reduziert. Zur Verhinderung des störenden Einflusses der Nichtzuckerstoffe bei der Bestimmung der Raffinose wird der enzymatische Weg bevorzugt.

Der Wert des Clerget-Divisors stellt sich nach den Untersuchungen des Berliner Institutes für Zucker-Industrie auf 133,0.

Bei der Polarisation von Zuckerlösungen soll praktisch die in Deutschland übliche Skala nach Herzfeld-Schönrock benutzt werden, da durch sie die Fehler der Fällung mit Bleiacetat ausgeglichen werden. Für die Bewertung von Entfärbungskohle werden Angaben zur Vereinheitlichung der Entfärbungskraft gemacht.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Zuckern und Zuckererzeugnissen durch Trocknungsmethoden werden die genauen Temperaturen, die Maße der zu benutzenden Gefäße usw. festgelegt; zuletzt wird die Bestimmung von schwefliger Säure in der Betriebskontrolle durch direkte Titration mit Jod in saurer Lösung als befriedigend befunden. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. H. Brückner. K. Fresenius.

Literatur. Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Band I: Die Untersuchung der nichtmetallischen Stoffe. 340 Seiten. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1939. Preis geb. RM. 24.50.

Die Arbeiten des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute sind den Lesern dieser Zeitschrift wohlbekannt, da über sie an dieser Stelle laufend berichtet wird. Sie zeichnen sich durch große Sorgfalt und Klarheit aus. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß der Chemikerausschuß ein Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium herausgibt, dessen erster Band, der die Untersuchung der nichtmetallischen Stoffe behandelt, nunmehr fertig vorliegt. Die Anforderungen, die heute an ein Eisenhüttenlaboratorium gestellt werden, sind gegen früher erheblich gestiegen. Man begnügt sich heute nicht mehr mit der Untersuchung aller in den Hütten verwendeten Rohstoffe und Hilfsstoffe, der Erzeugnisse und der Nebenerzeugnisse, sondern muß

[1]) Angew. Chem. **50**, 108 (1937).

zahlreiche Untersuchungen ausführen, die zur Überwachung der metallurgischen Vorgänge in den einzelnen Betrieben erforderlich sind. Der erste Band des Handbuches behandelt die Untersuchung der Erze, die Untersuchung von Rohphosphaten und der Zuschläge, von Gichtstaub, Schlacken und von Zementen, die Analyse der feuerfesten Werkstoffe, der festen Brennstoffe und der Gase, die Bestimmung von Staub, Teer und Feuchtigkeit in technischen Gasen, die Untersuchung von Teer, Pech, Benzol und sonstigen Kokerei-Nebenerzeugnissen, die Untersuchung der Schmiermittel und Isolieröle, ferner die chemische Untersuchung für die Kesselspeisewasserpflege und schließlich die Wiedergewinnung von wertvollen Laboratoriumsreagenzien. Am Schluß des Buches findet sich die Atomgewichtstabelle 1938, eine Tafel zur Berechnung der Analysen und Tabellen, aus denen man die Konzentration und das spezifische Gewicht der wichtigsten Säuren und Laugen entnehmen kann, sowie ein Sach- und ein Namenverzeichnis. Jeder Eisenhüttenchemiker und darüber hinaus jeder Chemiker, der Untersuchungen für Eisenhütten auszuführen hat, wird in dem Buch Rat und Anleitung finden, zumal am Schluß jedes Abschnittes ein Literaturverzeichnis die notwendigen Hinweise auf das Schrifttum bringt. Einer besonderen Empfehlung bedarf das Buch nicht.

Dem Erscheinen des zweiten Bandes, der die Untersuchung der metallischen Stoffe behandeln wird, darf man mit Interesse entgegensehen.

R. Weihrich, Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. 208 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1939. Preis geb. RM. 19.60.

Das vorliegende Buch, das als 31. Band der von W. Böttger herausgegebenen Sammlung „Die Chemische Analyse" erscheint, ist zugleich die zweite umgearbeitete Auflage des Buches von J. Kassler[1]) „Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen". Für die Neubearbeitung des bekannten Buches von Kassler war wohl niemand geeigneter als sein Nachfolger in seiner Stellung als Chefchemiker der Poldihütte. Die Anordnung des Buches ist dieselbe geblieben. Die Richtlinien, die bei der Bearbeitung seinerzeit maßgebend waren, sind beibehalten worden. In mehreren Fällen hat der Verfasser sich aber nicht damit begnügt, eine bewährte Methode zu bringen, sondern hat auch das eine oder andere Verfahren mitgeteilt, das zur Kontrolluntersuchung auf anderer Grundlage dienen kann, was von wesentlicher Bedeutung ist. Der erste Teil behandelt die Probenahme, der zweite Teil die chemische Analyse, und zwar folgen auf die Untersuchungsverfahren von Roheisen und Stahl diejenigen der Ferrolegierungen und Legierungsmetalle, der geschmolzenen und gesinterten Hartmetalle und schließlich die Analysenmethoden für Erze und Zunder. Den Abschluß bilden allgemeine Angaben über die Herstellung von Titerflüssigkeiten, Indikatoren und Reagenslösungen. Außerdem ist in einer besonderen Tafel die wichtigste

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 91, 366 (1933).

Buchliteratur zusammengestellt. Das von einem Mann der Praxis geschriebene Buch kann jedem Chemiker, der sich mit der Untersuchung von Stahl und Legierungsmetallen vertraut machen will, bestens empfohlen werden.

Emil J. Fischer. Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. 256 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. Preis geb. RM. 15.—. A. Merz. Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten. 48 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. Preis geb. RM. 6.—.

Die beiden Bücher, die als Band 43 und Band 44 der von B. Rassow herausgegebenen Technischen Fortschrittsberichte (Fortschritte der chemischen Technologie in Einzeldarstellungen) erschienen sind, behandeln zwei ganz verschiedene Gebiete. Die Verwertung der Abfallstoffe ist heute im Zeichen des Vierjahresplanes ein besonders wichtiges Kapitel der chemischen Industrie. Es ist deshalb zu begrüßen, daß hier die Verwertung der in der organischen Chemie sich ergebenden Abfallstoffe behandelt wird. Besprochen werden die Abfallstoffe von der trockenen Destillation der Brennstoffe und deren Veredelung, die Abfälle von der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, fetten Öle und Wachse, die Abfallstoffe von der Gewinnung, Reinigung, Veredelung und Verarbeitung der Naturharze, die Abfallstoffe von der Fabrikation der ätherischen Öle und des Camphers, die Abfallstoffe von der Gewinnung und Verarbeitung des Kautschuks, der Guttapercha und Balata, die Abfälle aus der Industrie der Kohlenhydrate, die Abfallstoffe von der chemischen Umwandlung der Cellulose in Ester und Äther, die Abfälle aus der Gärungsindustrie, die Abfälle von der Verarbeitung der Milch und ihrer Nichtfettbestandteile, die Abfälle von der Herstellung und Veredelung von Genußmitteln und der Konservierung von Nahrungsmitteln, die Abfälle von der Lederfabrikation, der Leimfabrikation, der Herstellung der Knochenkohle und Knochendestillation, der großtechnischen Herstellung organischer Chemikalien, der Industrie der künstlichen organischen Farbstoffe, der chemischen Behandlung und Veredelung der Textilfaser und ihrer Vorbereitung für die Textilindustrie. Ein Schlußkapitel ist der Verwertung und Aufarbeitung der gesammelten Abfälle organischer Natur gewidmet, als da sind: Altpapier, Textilabfälle, Altkautschuk (Altgummi), Lederabfälle, Altöle (gebrauchte Schmieröle), Blut der Schlachttiere, Celluloidabfälle, Photo-, Kinofilme usf. und Abfälle von Kunstharzen und plastischen Massen. Verzeichnisse der Literatur und der Patentnummern, sowie Namen- und Sachregister bilden den Schluß des Buches, das sicher vielen in der Praxis stehenden Chemikern willkommen ist.

Ein spezielles Kapitel behandelt das Buch von A. Merz. Zu den Verbrauchern der gefällten Kreide gehören nicht nur die Zahnpastenfabriken und die Zigarettenpapierindustrie, sondern auch die Hersteller von Pudern, Pastellfarben, Polierpasten, Gummiwaren usw. Es ist zu begrüßen, daß an dieser Stelle die Untersuchungsverfahren zusammen-

gestellt werden, die eine Beurteilung von Kreiden hinsichtlich ihrer Qualität und Anwendungsmöglichkeit zulassen.

F. Martius. Betriebsgefahren in der chemischen Industrie. Ein Leitfaden der Unfallbekämpfung und Krankheitsverhütung. 360 Seiten. Verlag von Wilhelm Limpert, Berlin 1939. Preis kart. RM. 3.50.

Der in der Industrie tätige Chemiker muß sich, ob er will oder nicht, auch mit den Betriebsgefahren beschäftigen, die dem Chemiker und dem Arbeiter in der chemischen Industrie drohen. Er muß wissen, wie er sich gelegentlich eines Unfalles zu verhalten hat und wie Berufskrankheiten zu vermeiden sind. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß F. Martius im Einvernehmen mit der Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie und der Deutschen Arbeitsfront, Fachamt Chemie, unter Mitwirkung einer Reihe technischer Aufsichtsbeamten das vorliegende Buch herausgegeben hat, das in allen etwa vorkommenden Fällen Rat und Hilfe bringen soll. In vier großen Abschnitten wird der Schutz gegen mechanische Unfälle, der Schutz gegen elektrische Unfälle, der Gesundheitsschutz und der Schutz gegen Feuer und Explosionen in sehr zweckmäßiger Weise abgehandelt. Am Schluß wird noch eine Tabelle der wichtigen Eigenschaften brennbarer Gase und Dämpfe gegeben, wie sie als Anhang der Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie seinerzeit herausgegeben worden ist. Einer Empfehlung bedarf dieses Buch nicht. Es entspricht einem dringenden Bedürfnis.

R. Fresenius.

Textilien. Die Bestimmung der schutzkolloiden Wirkung von Textilhilfsmitteln erörtert M. Baudouin[1]). Methode der Rubinzahl: In 10 Reagensgläser gibt man aus einer Bürette je 1 *ccm* einer 0,1%-igen Kongorubinlösung, setzt dann das zu untersuchende Textilhilfsmittel in Form einer 10%igen Lösung — angefangen bei Glas Nr. 3 — in Mengen von 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 *ccm* zu, gibt dann in umgekehrter Reihenfolge dieselben Mengen destilliertes Wasser zu, so daß sich in allen 8 Gläsern 5 *ccm* Flüssigkeit befinden. Das als Blindversuch dienende Glas 1 wird mit destilliertem Wasser auf 10 *ccm*, Glas 2 wie die übrigen auf 5 *ccm* aufgefüllt; es enthält somit kein Schutzmittel. Zum Schluß gibt man, angefangen bei Glas 10, schnell in jedes Glas 5 *ccm* einer 0,5 n-Kaliumchloridlösung zu und notiert genau die Zeit. Nach 10 Min. stellt man fest, bis zu welchem Glas die Violettfärbung fortgeschritten ist. Ist z. B. die Lösung in den ersten 2 Gläsern violett, im dritten noch rot, so heißt dies, daß die Konzentration des Schutzmittels im dritten Glas ausreicht, um den Farbstoff am Ausflocken zu hindern. Da in diesem Fall 1,5 *ccm* einer 10%igen Lösung des Hilfsmittels auf 10 *ccm* aufgefüllt wurden, so liegt der Wert des Hilfsmittels in % ausgedrückt bei 1,5%. Das würde bedeuten, daß eine Zugabe von 15 *g* des Hilfsmittels je Liter Färbeflotte gerade ausreicht, um den Farbstoff bei Zugabe von 18,6 *g* Kaliumchlorid 10 Min. lang am Ausflocken zu hindern. Schlägt der Farbstoff nach

[1]) Melliands Textilber. 17, 654 (1936).

10 Min. nicht um, so war die Lösung des Hilfsmittels zu stark und man hat eine entsprechende Verdünnung anzuwenden.

Über die quantitative Bestimmung von Schwefel im Extrakt der Seidenrinde hat G. Cola[1]) Angaben gemacht: 10 *g* der gut zerteilten Probe behandelt man zweimal je $^1/_2$ Stde. lang bei gewöhnlicher Temperatur mit je 200 *ccm* 0,25%iger Natronlauge, neutralisiert das erste Filtrat mit verdünnter Salpetersäure, gibt das zweite Filtrat zu und konzentriert stark, setzt 3 *g* Soda zu, dampft zur Trockne ein und verascht in einer Platinschale, löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure schwach an und fällt im Filtrat das Sulfat mit Bariumchlorid. Die erhaltenen Werte schwanken bei den verschiedenen Proben zwischen 0,04 und 0,06%.

Über die Erkennung von Akundfasern in Kapok teilt J. J. Dingemans[2]) folgendes mit: Die Akundfaser ist stärker verholzt als die Kapokfaser und zeigt 2—5 Längsleisten mit netzförmiger Querverbindung. Diese dienen zur Erkennung und werden durch Färbung sichtbar gemacht. Untersuchungsmethode: a) Man zieht vorsichtig aus dem Muster ein Flöckchen der Kapokware, welche man der Beimischung und Fälschung der Akundfaser verdächtigt, und übergießt es in einem Becherglas mit einer Lösung von 0,6 *g* Phloroglucin in 100 *ccm* 16%iger Salzsäure. Man läßt die Fasern völlig untergetaucht einige Stunden stehen, wobei deutlich eine starke Rotfärbung der Akundfasern eintritt, während die Kapokfasern nur eine schwache Rosafärbung zeigen. Bringt man auf eine kleine Probe von einigen Fasern, die auf einem Objektträger liegen, nur einen Tropfen der Lösung, so ist unter dem Mikroskop gleichfalls sofort die Beimengung zu erkennen, jedoch ist die Untersuchung eines Flöckchens der Ware notwendig, um Zweifel auszuschließen.

b) Ein Flöckchen der Ware wird in einem Becherglas mit einer Lösung von Safranin in Alkohol übergossen; dann wird nach einigen Stunden der Farbstoff ausgewaschen; die gefärbten Fasern werden mikroskopisch untersucht: bei zugemischten Akundfasern treten die 2—5 Längsstreifen deutlich auf dem rosafarbigen Untergrund hervor.

Über Fluorescenzmikroskopie, ein neues Hilfsmittel bei der Untersuchung von Textilien, führt J. Grant[3]) aus: Man kann die bisherige Methode, im Mikroskop mit filtriertem ultravioletten Licht als Beleuchtung Kontraste aufzudecken, die bei gewöhnlichem Licht nicht oder wenig hervortreten, eine Stufe weiter führen, wenn man mit „sekundärer Fluorescenz" arbeitet, indem man das Untersuchungsobjekt vor der Beurteilung mit einer Substanz tränkt, die im ultravioletten Licht fluoresciert. Als Lichtquelle ist die Quecksilberdampflampe weniger geeignet für Beobachtungen im durchfallenden Licht, weil sie keine punktförmige Lichtquelle ist; eine Bogenlampe mit Kohlen mit Cadmium- oder Eiseneinlage ist daher geeigneter. Das optische System zwischen Lichtquelle und Objekt darf kein gewöhnliches Glas enthalten, Spiegel sind also durch

[1]) Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta **5**, 46 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 4000 (1935). — [2]) Chem. Weekbl. **33**, 8 (1936). — [3]) Text. Colorist **58**, 153 (1936).

Quarzprismen zu ersetzen oder es müssen Silberspiegel verwendet werden. Ebenso müssen Sammellinsen, Objektträger, Kondensatoren, Deckgläser und die Küvette zur Aufnahme einer 10%igen Kupfersulfatlösung zum Abfangen der Wärmestrahlen des ultraroten Bereichs und die üblichen Filter (z. B. von Woods Glas) zum Ausschalten des sichtbaren Lichts aus Quarzglas gefertigt sein, während für die optischen Teile zwischen Objekt und Auge gewöhnliches Glas genügt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß ein gewisser Anteil des ultravioletten Lichtes durch diese Linsen bis zum Auge hindurchgeht, was nicht nur Veranlassung zu sekundären Fluorescenzerscheinungen zu geben vermag, die störend wirken oder zu Mißdeutungen führen können, sondern auch für das Auge schädlich werden kann; man legt deshalb eine Deckplatte, die sichtbares Licht durchläßt, aber ultraviolettes Licht abhält (z. B. Glas vom Crookes-Typ), auf oder legt sie ins Okular ein. Einfacher ist deshalb im auffallenden Licht zu arbeiten; man hat nur zu bewirken, daß das filtrierte ultraviolette Licht auf das auf dem Objektträger liegende Objekt konzentriert wird. Man spart so das ganze Quarzlinsensystem und sichert sich einen hohen Grad von Lichtintensität. Man benutzt eine dünne Glas-Deckplatte; das Schutzglas zwischen Muster und Auge ist allerdings nicht zu entbehren. Zweckmäßigerweise bedient man sich des praktischen Hilfsmittels, das als „Leitz Ultropack" vom Verfasser in die Mikroskopiertechnik eingeführt worden ist und in einer Vorrichtung besteht, die senkrecht in das Mikroskoprohr so eingesetzt wird, daß die Strahlen einer äußeren Lichtquelle in einem Brennpunkt auf dem Objekt vereinigt werden; eine sinnreiche Verschlußanordnung erlaubt dann, das Objekt abwechselnd in gewöhnlichem einfallenden und in ultraviolettem Licht zu betrachten. Zu bemerken ist noch, daß die Linsen mit einem nichtfluorescierenden Klebmittel gekittet sein müssen. Man kann die beobachtete Fluorescenz mit geringen Schwierigkeiten sehr gut photographieren. — Anwendung auf Textilien: Die Unterschiede des Materials treten sehr scharf hervor. Bei Lumpenpapier erscheinen Leinenfasern blau, Baumwolle rot fluorescierend. Behandelt man jedoch das aufgezogene Muster mit einer verdünnten Lösung von Flavophosphin 4 G, so daß sekundäre Fluorescenz entsteht, so erscheinen Leinenfasern grüngelb und heben sich völlig verschieden vom Schmutzigbraun der Baumwolle ab. Rhodamin-6 G (extra) gibt einen ähnlichen Kontrast; behandelt man noch mit Alkali, so erscheint Leinen blauviolett und Baumwolle rot. Behandelt man mit Chinosol (o-Hydroxychinolinsulfat) und mit Alkali nach, so erscheint Leinen gelb und Baumwolle violett. Anwesenheit von Zinksalz steigert die Intensität. Es lassen sich nach dieser Methode zahlreiche der existierenden Faserarten, auch tierische Fasern, unschwer unterscheiden und in den Gemischen mengenmäßig feststellen; auch lassen sich rohe, gebleichte, mercerisierte Muster klassifizieren. Doch sei gewarnt vor Fehlschlüssen, welche dadurch auftreten können, daß gewisse Fasern, besonders Wolle und ungebleichte Fasern nach verhältnismäßig kurzer Zeit der Einwirkung ultravioletten Lichtes die Fluorescenz ändern.

Eine Übersicht über neuere Analysenmethoden mit be-

sonderer Anwendung auf Textilanalysen liefert I. W. Grote[1]): Die wirklichen Mikromethoden, wie sie Pregl, Emich u. a. gebracht haben, werden in Amerika nur selten angewendet wegen des Preises und der schwierigen Handhabung der Mikrowaage. Mehr und rascher haben sich die sogenannten Halbmikromethoden auch für den Textilindustriellen eingeführt; sie besitzen die Vorteile des schnelleren Arbeitens, bedürfen keiner kostspieligen Apparatur und sind sparsam im Chemikalienverbrauch. Man arbeitet mit den Zurüstungen der Mikrochemiker, nimmt aber die 10fache Menge Ausgangsmaterial, so daß man mit einer gewöhnlichen analytischen Waage auskommt. Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Über die Beeinflussung des Mackey-Testes durch ungenaue Abmessungen der Apparatur berichtet M. Kehren[2]). Er weist nach, daß die Angaben eines Mackey-Apparates, der dazu dient, die Wärmeentwicklung zu verfolgen, die eine mit einer Oleinsorte getränkte Baumwolle durch Oxydation des Oleins liefert, nur richtig übereinstimmen können, wenn die Abmessungen des konventionell konstruierten Apparates genau eingehalten werden. Besonders wichtig ist, daß das Thermometer die richtige Stellung hat, vor allem nicht zu tief angebracht ist, da die Oxydationswirkung unten beginnt, also eine Steigerung zu frühzeitig angezeigt wird. Auch bezüglich des Materials wird erwähnt, daß es nicht zulässig sei, das vorgeschriebene, widerstandsfähige Kupferblech durch dem Verrosten rasch ausgesetztes Weißblech zu ersetzen. Zum Schluß erwähnt Kehren noch eine Versuchsreihe zur Prüfung der retardierenden Wirkung von β-Naphthol für oxydationsfähige Öle auf ihre Dauer und kommt zu dem Ergebnis, daß erst ein Zusatz von 1% eine dauernd verzögernde Wirkung auf eine bestimmte Sorte, ein hochfeuergefährliches Olein C. R. ausübte; reduzierte man die Zusatzmenge, so ließ die Schutzwirkung im Laufe der Jahre merklich nach.

Das Mischfaserproblem vom Standpunkt des Untersuchungschemikers bespricht H. Reumuth[3]). Er führt aus, daß auf dem Gebiet eine gewisse Beruhigung und Stabilisierung eingetreten sei, und zeigt an Hand von Lichtbildern Fälle aus der Untersuchungspraxis. Es werden behandelt folgende Zusätze zu Wolle: Vistra, Cuprama, Fliro, Flachs, Lanusa usw.; Kanin-, Angorakanin-, Renntierhaar usw. Ferner wird besprochen der Zusatz von künstlichen Fasern wie Morena (aus Leder), Carnefil (Fleischfaser), Caseinwolle nach Feretti (Lanital); ferner von Pflanzenfasern die Anwendung des deutschen (technisch aufgeschlossenen sogenannten Schilling-)Flachses, des kotonisierten Flachses, von Jucca, Malvenfaser usw.; von kombinierten, cellophanumsponnenen Garnen wie Pedaline usw. Das Problem des Sitzes solcher Kunstfasern im Querschnitt des Gespinstes im Zusammenhang mit Schnittlänge und Faserfeinheit wird an Hand von Mikrobildern behandelt. Es werden die Versuche der Mattierung, der Schmälzung und der Entwicklung neuer Effekte besprochen und die Verwendung der Zellwolle als planmäßiger Zusatz bei der Fabrikation geschildert.

[1]) Americ. Dyestuff Rep. **25**, 14 (1936). — [2]) Ztschrft. f. ges. Text. Ind. **39**, 256 (1936). — [3]) Angew. Chem. **49**, 575 (1936).

Zur Bestimmung der Wolle in Textilmaterialien aus Wolle-Baumwolle empfiehlt B. A. Ryberg[1]) folgendes Verfahren: Man extrahiert zunächst die Muster 2 Stdn. lang mit Tetrachlorkohlenstoff und wäscht dann in warmem Wasser, was für gewöhnlich genügt. Ist Nichtfasermaterial beigemischt, das sich so nicht entfernen läßt, so sind entsprechende Methoden[2]) anzuwenden. Dicht gewebte, gestrickte oder verfilzte Stoffe sind in 3—6 *mm* lange Streifen zu zerschneiden, stark gezwirnte Garne sind teilweise aufzudrehen. Etwa 2 *g* des so vorbereiteten Musters werden bei 105—110° C zum konstanten Gewicht getrocknet; das gewogene Muster wird in 200 *ccm* kochender, genau 1%iger Schwefelsäure für 7—10 Min. untergetaucht. Ist das Muster Tuch oder Garn, so bringt man es in einen Goochtiegel (ohne Asbest) und saugt den Säureüberschuß ab. Sind es lose Fasern, so sammelt man sie in einem Tiegel mit einem Glasfritteboden und saugt so ab, bringt dann das Muster in 200 *ccm* einer auf 37,8° erwärmten, genau 70%igen Schwefelsäure und läßt 15 Min. einwirken, sammelt dann auf einem 100 Maschensieb (engl.) oder in einem Tiegel mit Glasfritteboden und wäscht gut mit kaltem Wasser aus, bringt das Muster in ein Becherglas und neutralisiert mit einer 2%igen Natriumbicarbonatlösung, wäscht nach 15 Min. wieder im Sieb oder Tiegel aus, trocknet im Trockenschrank und wägt. Der Verfasser berichtet über verschiedene untersuchte Materialien und bemerkt, daß die Ergebnisse innerhalb 1% des Wollgehaltes übereinstimmen, mit Ausnahme von Lumpen oder umgearbeiteter Ware, bei welchen Differenzen von 2—5% gefunden werden. Dies ist eine Folge der Schädigungen des Wollefadens, die den Säureangriff ermöglichen; gleich verhält sich auch mit Peroxyden gebleichte Wolle. — Als zweite Methode wird die Methode der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl geschildert. Die Vorbehandlung geschieht wie oben mit Tetrachlorkohlenstoff und warmem Wasser, Trocknen und Abwägen eines Musters von 7—8 *g*. Man bekommt gut übereinstimmende, aber stets zu hohe Resultate, und es kann von einer richtigen Bewertung erst die Rede sein, wenn man von der gleichen Wolle, die dem Fasergemisch beigegeben wurde, ein Originalmuster zur Verfügung hat, in letzterem eine Stickstoffbestimmung macht und den dabei erhaltenen Wert dann als Grundlage zur Errechnung des Wollegehaltes annimmt. — Der Verfasser zieht die Schwefelsäuremethode der Kjeldahlmethode für Betriebsverhältnisse vor.

Bestimmung und Vorkommen von Mangan in Textilien bespricht M. Kehren[3]). Das als Kautschukgift neben Kupfer beim Gummieren von Textilien störende Mangan soll in gefärbten Baumwollgeweben offiziell auf einen Höchstgehalt von 2 *mg/qm* beschränkt bleiben. Die bisher gebrauchten Vorschriften der „Logufa“ (Vereinigung deutscher Lohngummierungsanstalten e. V. Berlin), welche auf der Verwendung von Bleisuperoxyd beruhten, wurden von Kehren durch folgende Vorschrift ersetzt: 10—25 *g* des zu untersuchenden Fasermaterials verdampft man in einer Porzellanschale mit Salpetersäure (1:1) auf dem Wasserbad oder

[1]) Americ. Dyestuff Rep. **25**, 296 (1936). — [2]) B. A. Ryberg, vgl. diese Ztschrft. **95**, 365 (1933). — [3]) Melliands Textilber. **17**. 727 (1936).

auch auf dem Sandbad zur Trockne, verascht den Rückstand im Glühofen bis zur Flugasche, bringt die Asche trocken in ein 50 *ccm*-Becherglas, spült die Schale mit der berechneten Menge Salpetersäure und 1—2 Tropfen chemisch reiner 85%iger Phosphorsäure nach, erwärmt zum Sieden, setzt einige Tropfen Silbernitratlösung zu, kocht 1 Min. und filtriert. Dann gibt man zum Filtrat 1 *g* Ammoniumpersulfat (zur Analyse, Merck), erhitzt auf dem Drahtnetz und beobachtet, ob eine Violettfärbung eintritt. Eine abermalige Filtration ist im allgemeinen nicht erforderlich; man kühlt ab und colorimetriert. Bei sehr intensiver Violettfärbung füllt man in einen 100 *ccm*-Meßkolben und colorimetriert einen aliquoten Teil, indem man gegen eine möglichst frische 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung vergleicht. Dabei benutzt man zweckentsprechend eine in 0,05 *ccm* geteilte Bürette. Die Methode erlaubt, noch 0,015 *mg* = 15 γ Mangan mit Sicherheit zu bestimmen; sie lieferte mit Geweben, die man mit gemessenen Manganlösungen von bekannter Konzentration getränkt hatte, ausgezeichnet übereinstimmende Ergebnisse.

Zur Bestimmung von Kupfer und Mangan in Stoffen teilen die Logufa[1]) (Vereinigung deutscher Lohngummierungsfabriken) und mehrere Firmenlaboratorien folgende Vorschriften mit. I. Bestimmung von Kupfer. a) Restlose Erfassung des Kupfers in nichtgummierten Stoffen. Man zerschneidet 10 *g* des Stoffes, übergießt im Becherglas mit verdünnter Salpetersäure, gibt der so durchfeuchteten Masse etwas konz. Salpetersäure zu und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, führt den Rückstand in einen Porzellantiegel über und wäscht die noch im Becherglas haftenden Reste mit etwas Aceton und zuletzt mit etwas konz. Ammoniak heraus, dampft auf dem Wasserbad ein, trocknet auf dem Sandbad weiter und verascht vorsichtig; dann nimmt man die Asche mit wenig konz. Salzsäure auf, gibt einige Körnchen Kaliumchlorat zu, raucht ab, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert und bestimmt das im Filtrat enthaltene Gesamtkupfer colorimetrisch nach bekannter Methode. — b) Restlose Erfassung des Kupfers in gummierten Stoffen: 20 *g* des gummierten Stoffes verascht man vorsichtig, schließt die Asche durch Schmelzen mit Soda-Pottaschegemisch auf, nimmt die Schmelze mit heißem Wasser auf, sammelt den nichtlöslichen Teil, der sämtliches Kupfer enthält, auf einem Filter, wäscht gut aus, löst in verdünnter Salzsäure, gibt eine kleine Menge gesättigter Quecksilberchloridlösung hinzu, erwärmt das Ganze, leitet in die heiße Lösung Schwefelwasserstoff in lebhaftem Strom ein, sammelt die Sulfide auf einem Filter und glüht nach deren Veraschen mäßig. Dann löst man das zurückbleibende Kupferoxyd in Salpetersäure und Salzsäure und bestimmt in der sämtliches Kupfer enthaltenden Lösung das Kupfer colorimetrisch. — II. Manganbestimmung. a) Restlose Erfassung in nicht gummierten Stoffen: Aufschluß und Veraschung wird wie bei der Kupferbestimmung durchgeführt; man nimmt die Asche mit verdünnter Salpetersäure auf, fällt etwa vorhandene Chloride mit Silbernitrat in der

[1]) Gummi-Ztg. **50**, 450 (1936); Chem. Ztg. **60**, 426 (1936). Vgl. auch den vorangehenden Bericht von M. Kehren.

Siedehitze, setzt eine Messerspitze (etwa 0,2 *g*) Bleisuperoxyd hinzu, kocht etwa 2 Min. auf und gießt nach dem Absitzen die überstehende klare, bei Anwesenheit von Mangan violettgefärbte Lösung in einen Meßzylinder ab, kocht den Rückstand noch zweimal mit verdünnter Salpetersäure auf und gießt nach jedesmaligem Absitzen die klare Lösung in den Meßzylinder nach; die erhaltene Lösung wird nach bekannter Methode colorimetriert. — b) Restlose Erfassung des Mangans in gummierten Stoffen: Aufschluß und Veraschung erfolgt wie bei der Kupferbestimmung. Dann nimmt man die Schmelze mit heißem Wasser auf, sammelt den nichtlöslichen Anteil, der sämtliches Carbonat enthält, auf einem Filter, wäscht gut aus, löst in verdünnter Salpetersäure und bestimmt nun das Mangan in gleicher Weise wie in nichtgummierten Stoffen. — Stoffe, in welchen nach diesen Verfahren Kupfer oder Mangan festgestellt worden ist, werden von der „Logufa" als für Gummierungszwecke nicht geeignet bezeichnet; eine Garantie für normale Lebensdauer solcher gummierter Stoffe wird nicht übernommen.

Chemische und mikroskopische Methoden zur Unterscheidung der Zellwollen bespricht R. Hünlich[1]). Die Einzelfasern mancher Zellwollen sind feiner als die der Naturseide; die daraus gefertigten Gewebe sind daher auffällig weich und geschmeidig. Die Trockenfestigkeit ist gleich der der Baumwolle, jedoch ist die Naßfestigkeit beträchtlich geringer. Die Färbbarkeit ist sehr gut. Die Zellwolle ist weniger elastisch als Wolle, auch das Warmhaltungsvermögen ist geringer. Zu einzelnen Eigenschaften ist nachfolgendes zu bemerken: Die Naßfestigkeit von Wolle beträgt 80%, die von Acetatkunstseide 75%, Kupferkunstseide 60—65%, Viscosekunstseide 50—60%. — Löslichkeit: In Aceton und Eisessig lösen sich Acetatkunstseide und Acetatzellwolle auf, andere Kunstseiden und Zellwollen nicht. — Anfärbbarkeit in einem Gemisch von Eosin extra und Sirius lichtblau B: Viscose-Zellwolle wird rot, Kupfer-Zellwolle (Cuprama) blau. Färbt man mit einem Gemisch von 15 *ccm* Pelikantinte Nr. 4001 (von Günther Wagner), 20 *ccm* einer 0,5%igen Lösung von Eosinextra (I. G. Farben) und 65 *ccm* Wasser 5 Min. lang unter

Brennprobe:

Vistragarn	Wollstragarn Wolle + Vistra	Acetagarn	Viscose-Kunstseide	Baumwolle	Wolle
Rückstandsfrei. Geruch nach verbranntem Papier	Schwarze, klümpchenartige Asche. Geruch nach verbranntem Horn	Siegellackartig, schmelzend, sehr harte, glänzende Asche. Brandgeruch säuerlich	Wie bei Vistragarn	Fast rückstandsfrei. Geruch nach verbranntem Papier	Rückstand schlackenartig. Geruch nach verbranntem Horn

[1]) Ztschrft. f. ges. Text. Ind. **39**, 377 (1936).

Hin- und Herbewegen bei Zimmertemperatur, wäscht dann gründlich aus und trocknet an der Luft, so wird Viscose-Zellwolle rot, Kupfer-Zellwolle tiefblau; mit Neocarmin wird Acetat-Zellwolle (Aceta, Rhodia-Faser, Drawinella) grüngelb (Lindenblütenfarbe), Kupfer-Zellwolle (Cuprama) tiefblau, Viscose-Zellwolle (Vistra, Flox, Sniafioceo, Fibro, Textra) weinrot. — Mikroskopische Prüfung: Der Querschnitt der Acetat-Zellwolle ist länglich, deutlich gelappt, der der Kupfer-Zellwolle kreisrund, der Viscose-Zellwolle unregelmäßig und deutlich gekerbt; Vistra, Wollstra, Baumwolle und Wolle sind stets mechanisch gesponnen, während Acetat- und Viscose-Kunstseide nur zusammengezwirnte, theoretisch endlose Einzelfäden erkennen lassen.

Die quantitative Bestimmung von Zellwolle in Mischgarnen und Mischgeweben wird von O. Viertel[1]) beschrieben: Er schildert zuerst die mikroskopischen Verfahren, die Schätzung, das Auszählverfahren, das Mikrogewichtsverfahren und endlich das Anfärbeverfahren unter dem Mikroskop, wobei durch „Neocarmin W" Baumwolle schwach blau, Viscosezellwolle weinrot, Kupferzellwolle dunkelbau und Acetatzellwolle hellgrün-gelb oder ferner durch eine Mischung von Pelikantinte 4001 und Eosinlösung schon in der Kälte Viscosezellwolle rosa und Kupferzellwolle blau angefärbt wird. Alle diese Verfahren erlauben nur Schätzungen und setzen große Übung und Erfahrung voraus. Als quantitative Verfahren können nur die chemischen Verfahren bezeichnet werden, welche aber vor allem a) völlige Befreiung der zu untersuchenden Muster von Fremdstoffen, als Öl, Schlichte, Leim, Appretur, b) genügend langes Ausliegen der Proben bei 65% relativer Feuchtigkeit bis zu konstantem Gewicht und c) große, gut ausgesuchte Durchschnittsmuster voraussetzen. Öl und Fett entfernt man durch 2stündige Extraktion mit Trichloräthylen oder Tetrachlorkohlenstoff im Soxhletapparat. Sind obendrein Stärke, Dextrin, Leim und andere wasserlösliche Appreturmittel vorhanden, so sind diese durch eine wäßrige 1%ige Lösung eines Entschlichtungsmittels zu entfernen, indem man am besten über Nacht im Entschlichtungsbad liegen läßt, am nächsten Tag kurz zum Kochen erhitzt, die Lösung abgießt und reichlich mit heißem destillierten Wasser unter kräftigem Ausdrücken spült. Man trocknet dann die feuchten Proben nicht im Trockenschrank bei 105—110° C, sondern übergießt sie in einer kleinen Schale zweimal mit 90%igem Alkohol, drückt gut aus, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur und läßt dann bei 65% relativer Feuchtigkeit bis zur Gewichtskonstanz liegen. Dann prüft man das Fasermaterial kurz mikroskopisch zur Feststellung der hauptsächlichsten Bestandteile der Fasermischung, um danach das entsprechende Trennungsverfahren und die Korrekturfaktoren auszuwählen. Liegt neben Baumwolle unverseifte Acetatzellwolle vor, so extrahiert man gewogene, bei 65% relativer Feuchtigkeit konditionierte Muster, die man am besten vorher in Kette und Schuß zerlegt hat, im Soxhletapparat mit Aceton, trocknet den Rückstand an der Luft, behandelt mit 70° C heißem destillierten Wasser,

[1]) Monatsschrft. f. Text. Ind. **51**, 41 (1936).

trocknet, konditioniert und wägt ohne Korrektur den Rückstand: Baumwolle. Viscose und Kupferzellwolle trennt man nach folgendem Verfahren: Man löst 100 *g* technisches Calciumrhodanid zu 100 *ccm* Lösung, filtriert durch ein Faltenfilter und stellt mit Essigsäure auf einen p_H-Wert von etwa 5,0 ein (Dichte der Lösung möglichst genau 1,36). Die Lösung erhitzt man im Becherglas von 250 *ccm*, bedeckt mit einem in der Mitte durchbohrten Uhrglas und erwärmt in einem auf 70° C erhitzten Wasserbad. Das von fremden Stoffen — Appretur — freie, bei 65° C konditionierte und genau abgewogene Muster wird in kleine Stückchen geschnitten, eingebracht und unter langsamem Rühren — 30 bis 60 Umdrehungen/Min. — vorsichtig bewegt, um die Fasern nicht zu zerstören. Beträgt der Zellwollegehalt nur 20%, so genügt ein mehrmaliges Umrühren mit einem Glasstab. Man vermeide ein Festwickeln der Fasern am Rührer und etwaige Klumpenbildung und gieße nach 1stündiger Behandlung heiß durch ein vollkommen trocknes, vorher mittels eines Bunsenbrenners ausgeglühtes und noch warmes Kupfersieb von 2500 Maschen/*qcm*. Man befreit den Rückstand auf dem Sieb durch Drücken mit einem Pistill vorsichtig von noch anhaftendem Lösungsmittel, behandelt nochmals kurz mit 150 *ccm* frischer, 70° C heißer Calciumrhodanidlösung und drückt wiederum vorsichtig aus, spült dann zuerst mit kochend heißem und allmählich mit kaltem Wasser reichlich aus, nimmt den Rückstand vom Sieb, trocknet rasch durch zweimaliges Behandeln mit 96%igem Alkohol und konditioniert anschließend bei 65° C relativer Luftfeuchtigkeit zur Gewichtskonstanz und wägt. Zu dem so gefundenen Baumwollegewicht wird ein Korrekturzuschlag zugegeben, der für gute Qualitäten, wie ägyptische und amerikanische Baumwolle 3%, für Exotenbaumwolle je nach Qualität 4—5% und für gut abgekochte, gebleichte und mercerisierte Baumwolle im unbeschädigten Zustand im Durchschnitt 2% ist. Die Fehlergrenze beträgt bis zu 2%. Ein Trennungsverfahren durch Kupferoxydammoniaklösung ist möglich, aber noch nicht genügend ausgearbeitet. — Zur Trennung von Zellwolle von Wolle kann bei Acetatzellwolle natürlich wieder Extraktion mit Aceton in Anwendung kommen. Für Viscose- oder Kupferzellwolle-Wollegemische wird das Natronlauge-Abkochverfahren in folgender Fassung vorgeschlagen: Man übergießt die möglichst klein geschnittene Probe (1—2 *cm* große Stücke) in einem Becherglas mit 50 *ccm* 2%iger Natronlauge, erhitzt vorsichtig bis nahe zur Kochtemperatur und behandelt genau 10 Min. im kochenden Wasserbad unter mehrmaligem Umrühren, gießt den Inhalt durch ein Kupfersieb, spült den Rückstand gut mit fließendem Wasser, säuert mit Essigsäure an, spült nochmals gut, trocknet wie oben und wägt. Der Korrekturzuschlag für Viscosezellwolle beträgt etwa 5% (mit Ausnahme einiger Spezialfabrikate), für Kupferzellwolle etwa 2%. Die Methode kann als orientierende Schnellbestimmungsmethode angesehen werden. Genauer und exakter, aber zeitraubender, arbeitet das Schwefelsäureverfahren: Die von Fremdkörpern — Schlichte — befreite, zerkleinerte Probe übergießt man mit 80%iger Schwefelsäure und löst bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln innerhalb 3—4 Stdn. die Zellwolle, gießt dann die Schwefel-

säure in einen Überschuß von kaltem destillierten Wasser und sammelt die ungelöste Wolle auf einem feinen Kupfersieb, spült zuerst gründlich mit heißem, dann mit kaltem Wasser, neutralisiert mit schwachem Ammoniak, spült nochmals, trocknet, konditioniert und wägt. Die Werte für Wolle werden meist bis zu 8% zu hoch, weil die Wolle hartnäckig Säure zurückhält, wodurch auch eine größere Feuchtigkeitsmenge festgehalten wird. Das Verfahren sollte deshalb nur bei Geweben mit Wollgehalten bis zu etwa 10% Anwendung finden. — Ohne diese Schwierigkeiten arbeitet man nach dem Carbonisierverfahren mit Aluminiumchlorid, welches sich für jedes Mischungsverhältnis von Wolle und Zellwolle eignet und gute und übereinstimmende Werte liefert. Die schlichtefreie, gut kleingeschnittene, konditionierte Faser wägt man in ein Becherglas ein, kocht 10 Min. mit einer Lösung von 90 *g* Aluminiumchlorid ($Al_2Cl_6 \cdot 6\,H_2O$) in Wasser (8—10° Bé), nimmt die Probe aus der Lösung, drückt gut aus und erhitzt im Trockenschrank 2—3 Stdn. lang, bis die Zellwolle morsch geworden ist, rollt die noch heiße Probe zwischen den Händen oder reibt sie mit den Fingern über einem weißen Papier, so daß die Zellwolle als feiner Staub herausfällt. Der Staub wird nochmals durch ein feines Sieb gegeben, um kleine, mit herausgefallene Wollstückchen zurückzugewinnen. Die gesamte Wolle wird dann kurze Zeit mit 70° C heißem Wasser behandelt, durch ein möglichst feines Kupfersieb gegeben, mit 10%iger Salzsäure nachbehandelt und dann mit viel heißem destillierten Wasser chlorfrei gespült. Man trocknet, konditioniert und erhält so den Wollgehalt des untersuchten Produkts (ohne Korrektur). Das ebenfalls anwendbare Calciumrhodanidverfahren ist oben beschrieben. Der Korrekturfaktor für gewaschene, gefärbte und nicht geschädigte Wolle beträgt im Mittel etwa 3%. Diese drei Verfahren — das Natronlaugekoch-, das Carbonisier- und das Calciumrhodanidverfahren mit den angegebenen Korrektionszuschlägen — gaben untereinander Abweichungen von nur einigen Zehntel Prozent, während das Schwefelsäureverfahren bis zu 6% zu hohe Werte für den Wollgehalt liefert. — Zur Trennung von reiner Seide und Zellwolle eignet sich das Natronlaugekochverfahren nur bei Einhalten einer bestimmten Arbeitsvorschrift und einem gewissen Korrekturzuschlag als orientierende Schnellbestimmungsmethode; besser ist das Kupfer-Glycerin-Natronlaugeverfahren: Man löst 10 *g* Kupfersulfat in 100 *ccm* Wasser und gibt 5 *g* konz. Glycerin hinzu, setzt langsam unter stetem Umrühren soviel konz. Natronlauge zu, daß sich der entstehende Niederschlag eben wieder gelöst hat, und bringt in die so bereitete Lösung die gut gereinigte, gewogene und klein geschnittene Probe, schüttelt etwa 15—20 Min. kräftig bei Zimmertemperatur durch, gießt dann durch ein feines Kupferdrahtsieb ab, spült den Rückstand gut aus, trocknet bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit und wägt zurück. Reine Seide wird dabei quantitativ herausgelöst, die Zellwolle erleidet keinen merklichen Gewichtsverlust, höchstens 1%. — Auch das Calciumrhodanidverfahren kann zur Trennung von Reinseide-Zellwollgemischen Verwendung finden, jedoch nimmt man die Lösung nur mit einer Dichte von 1,2 bei einem p_H-Wert von 5,0 vor. Man löst 56 *g* technisches Calciumrhodanid in destilliertem Wasser zu 100 *ccm*,

behandelt die Probe damit 1 Stde. lang im Wasserbad bei 70° C unter gutem Rühren und Vermeidung von Klumpenbildung und starkem Quellen der Zellwolle, bedeckt das Becherglas gut mit einem Uhrglas, um eine Zunahme der Konzentration durch Eindampfen zu vermeiden, da sonst die Zellwolle mit angegriffen wird. Bei einwandfreiem Arbeiten ist kein Korrekturfaktor einzusetzen. Ähnliche Ausführungen des Verfassers finden sich Angew. Chem. **49**, 575 (1936).

Zur Messung der Längsquellung von Zellwollen geben W. Weltzien und J. Buchkremer[1]) Anregungen: Es werden zunächst die Meßvorrichtungen beschrieben, die entweder aus Kathetometer mit Fernrohr oder aus Meßmikroskop mit horizontaler Ablesung bestehen, mit denen Längen von 10—200 *mm* bis auf 0,001 *mm* Genauigkeit gemessen werden können. Die zu messenden Fäden werden in einem Gestell in Klemmen aufgehängt und durch haarnadelförmig gebogene Anhängegewichte gespannt. Das Gestell wird in eine Küvette eingesetzt, die mit der Prüfflüssigkeit (Wasser, 6%ige Natronlauge oder Essigsäure) beschickt wird oder leer durch einen mit Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom getrocknet werden kann, wie dies in früheren Arbeiten des Verfassers[2]) ausführlich beschrieben ist. Ausgangspunkt der Messungen ist dann die zuerst mit Wasser benetzte und dann wieder mittels trockner Luft völlig getrocknete Faser. Man hat vor und nach dieser Vortrocknung schon gemessen und so die „Vordehnung" bestimmt und die Differenz zwischen Naß- und Trockendehnung dabei festgestellt. Die Behandlung mit Natronlauge soll nicht eine Mercerisierung nachahmen, sondern ergibt eine nicht umkehrbare Quellungserhöhung, die gleichzeitig mit charakteristischen Dehnungsänderungen verbunden ist und interessante Vergleiche des Verhaltens verschiedener Materialien liefert. Man hat nach der Natronlaugebehandlung möglichst rasch wieder auszuwaschen, dann nochmals zu trocknen und wieder anzufeuchten, um wiederum zum endgültigen Zustand zu kommen.

Zur schnellen Bestimmung von gasförmigem Schwefelwasserstoff in Kunstseidespinnereien empfiehlt G. Pfeiffer[3]), die zu prüfende Luft auf Filtrierpapierstreifen einwirken zu lassen, die mit glycerinhaltiger Bleiacetatlösung getränkt sind, und die erhaltenen Färbungen mit solchen zu vergleichen, die man mit Luft verschiedenen, bekannten Gehaltes an Schwefelwasserstoff erzielt hat.

K. Fresenius.

Textilfärberei. Die Messung der Farbstoffaufnahme bei substantiven Färbungen geschieht nach W. Weltzien[4]) entweder direkt, indem man aus einem gefärbten Gewebe mit einem Gemisch aus Pyridin und Wasser die Färbung abzieht und die Farbstoffmenge in den abgezogenen Lösungen colorimetrisch bestimmt, oder aber indirekt, indem man die nach dem Färbeprozeß zurückbleibenden Flotten colorimetrisch mißt. Bei genau eingehaltenen konstanten Bedingungen ist die

[1]) Monatsh. f. Seide u. Kunstseide **41**, 226 (1936). — [2]) Melliands Textilber. **7**, 338 (1926); Seide **32**, 365 (1927); Monatsh. f. Seide u. Kunstseide **40**, 183, 259 (1935). — [3]) Rev. univers. Soie Text. artific. **11**, 457 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3610 (1936). — [4]) Angew. Chem. **49**, 573 (1936).

Übereinstimmung zwischen beiden Methoden recht gut. Man färbe grundsätzlich in geschlossenen Gefäßen, um das teilweise Verdunsten des Wassers zu verhüten und verwende kurzgeschnittene Fasern, da diese sich am leichtesten gleichmäßig färben lassen. Weltzien empfiehlt, gleichzeitig zwei Faserarten in einer Flotte auszufärben, indem er die beiden Faserarten durch ein Silberdrahtnetz getrennt hält und dann nach dem Färben die gemeinschaftliche Flotte colorimetriert. So ergeben sich bei verschiedenen Anfärbegeschwindigkeiten der beiden Fasersorten viel größere Unterschiede als bei getrenntem Ausfärben. — Hierzu bemerkt E. Elöd (Karlsruhe), daß man zwischen „Gleichgewichtszustand" und „Endzustand" unterscheiden müsse, da in Fällen der vorliegenden Art wahre Gleichgewichte kaum erreichbar seien. Wahrscheinlich seien die wieder auswaschbaren Teile der substantiven Farbstoffe von anderem Assoziationsgrad als die nicht auswaschbaren. Die Maxima der Farbstoffaufnahme bei bestimmten Temperaturen seien damit erklärbar, daß bei höheren Temperaturen als derjenigen des Maximums der Assoziationsgrad der Farbstoffe wieder abnimmt.

Die Farbreaktionen der Zellmembran der Textilfasern werden von F. Maillard[1]) besprochen, und zwar für die Membranbestandteile Cellulose, Pektinstoffe und Lignin. A. Cellulose: Der Verfasser empfiehlt die Verwendung der rauchenden Jod-Jodwasserstoffsäure nach Mangin (zu bereiten durch Auflösen von 0,5 *g* Jod in 25 *g* rauchender, frisch zu bereitender farbloser Jodwasserstoffsäure). Man bedeckt die vorher mit Alkohol wasserfrei gemachten Faserabschnitte mit 1 Tropfen des Reagenses, nimmt den Überschuß mit etwas Filtrierpapier hinweg und sieht sogleich die Entwicklung einer schönen Blau- oder Violettfärbung aller Cellulosefasern. Das Reagens hat den Vorzug, kein Aufquellen der Cellulose zu bewirken, wie das die Reagenzien auf Schwefelsäurebasis tun. (Man muß auch bedenken, daß die mit Alkali behandelte Cellulose die gleiche colorimetrische Reaktion wie Hydrocellulose liefert.) — B. Pektinstoffe: Von den vielen Reagenzien, die zur Kennzeichnung der Pektinstoffe dienen können, wird empfohlen das von Mangin zuerst angewendete Rutheniumrot oder Rutheniumoxychlorid, das man durch Auflösen einiger Krystalle von Rutheniumchlorid in Wasser erhält. Diese Lösung ist, gut vor Licht geschützt und in einer schwarzen Flasche aufbewahrt, völlig haltbar. Man läßt auf die Faserabschnitte einen Tropfen der Lösung auffallen und sieht sofort eine lebhafte schöne Rotfärbung der Pektinteile auftreten unter Ausschluß aller anderen Teile der Fasern. Nur die ligninhaltigen Teile nehmen nach einer alkalischen Behandlung der Faserschnitte eine leichte Rosafärbung an, die aber unmöglich mit der intensiven Rotfärbung der Pektinstoffe zu verwechseln ist. Noch eine Reaktion von A. Petit wird empfohlen: Man wäscht die Faserschnitte zunächst mit Wasser und bringt sie dann in eine Eisenchlorürlösung, wäscht wieder, bringt sie dann in 2%ige Essigsäure und schließlich in eine 1%ige Lösung von Kaliumferrocyanid. Dadurch nehmen die pektinhaltigen Teile eine schöne Blaufärbung an, die noch deutlicher wird

[1]) Ind. Textile **53**, 370 (1936).

durch Zugabe eines Tropfens Salzsäure. Dieses Verfahren kann wohl die teure Ruthenium-Reaktion ersetzen. — C. Für Lignin gibt es eine Menge färbender Substanzen, aber nicht alle geben bestimmte Auskunft. Der Verfasser zieht das Reagens von Maule vor. Man wäscht die Faserteile mit Wasser, behandelt dann mit verdünnter Salzsäure bis zur völligen Entfärbung, wäscht wieder völlig salzsäurefrei, läßt Ammoniak einwirken, indem man nur die Ammoniakdämpfe aus dem Hals der Vorratsflasche wirken läßt, und legt dann die Fasern 5 Min. in eine 1%ige Permanganatlösung, wobei die ligninhaltigen Stellen eine schöne Rotfärbung annehmen, deren Farbintensität sich mit dem Ligningehalt des geprüften Gebietes steigert. — So kann man folgenden Untersuchungsgang einhalten:

A. Prüfung mit dem Reagens Maule
   α) Es bleiben ungefärbt: Baumwolle, Ramie, Leinen;
   β) gefärbt: Hanf (rosa), Jute (rot).
B. Prüfung nach Petit für nicht ligninhaltige Fasern:
   α) blau: Leinen;
   β) keine Färbung: Baumwolle.

Diese colorimetrischen Beobachtungen vervollständigen die Feststellungen auf Grund der mikroskopischen Befunde der Querschnitte, der Faserformen und des Aussehens der Spitzen.

Eine Prüfungsmethode auf Mercerisation in Gegenwart von Farbstoffen wird von S. M. Edelstein[1]) angegeben. Nach ausführlicher Literaturübersicht wird eine Abänderung der Methode nach S. M. Neale[2]) wie folgt angegeben: a) Ausgesuchte Muster (s. unten) vom Untersuchungsmaterial und von gutem Baumwollgarn werden gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen gewaschen und getrocknet. b) Man läßt sie kurze Zeit im Zimmer konditionieren und wägt dann doppelte Muster von je 2 *g* in kleine (200 *g*) Flaschen ab. c) Man gibt zu jedem der Muster je 30 *ccm* 0,25 n-Bariumhydroxydlösung hinzu, verstopft die Flaschen und läßt 2 Stdn. unter häufigem Umschütteln stehen. d) Dann entnimmt man aus jeder Flasche je 10 *ccm* Lösung und titriert mit etwa 0,1 n-Säure und Phenolphthalein als Indikator, macht einen Blindversuch und verwendet jedesmal die gleiche Pipette, Bürette usw. e) Aus den obigen Zahlen errechnet sich das Verhältnis des vom unbekannten Muster absorbierten Bariumhydroxyds zu dem von der einfachen Baumwolle adsorbierten. Diese Zahl × 100 wird dann die „Bariumaktivitätszahl" genannt. Beispiel: 2 *g* mercerisiertes Handelsgarn und 2 *g* unmercerisierte Baumwolle (Vergleichsmuster) gaben nach 2stündigem Stehen mit je 30 *ccm* Bariumhydroxydlösung folgende Zahlen bei der Titration mit 0,1 n-Säure: 10 *ccm* Bariumhydroxydlösung blinder Versuch = 24,30 *ccm*. Deshalb Milliäquivalente in 30 *ccm* Anfangslösung = 3,0 . 0,100 . 24,3 = 7,290. Titration von 10 *ccm* der Endlösung, welche das mercerisierte Muster enthielt, = 19,58 *ccm*; mithin in 30 *ccm* der Endlösung 3,0 . 0,100 . 19,58 = 5,874, mithin absorbiert vom mercerisierten Muster

[1]) Americ. Dyestuff Rep. **25**, 186 (1936). — [2]) Journ. Text. Inst. **22**, 320 (1931).

7,290 — 5,874 = 1,416 Milliäquivalente. Die Titration von 10 *ccm* der Endlösung, die das Gegenmuster enthält, ergibt 21,2 *ccm*, d. h. in 30 *ccm* Endlösung 3,0 . 0,1 . 21,2 = 6,360. Mithin werden vom Gegenmuster 7,290 — 6,360 = 0,930 Milliäquivalente absorbiert. Die Bariumaktivitätszahl des mercerisierten Musters beträgt daher $100 \cdot \frac{1{,}416}{0{,}930} = 153$. Zubehör: Reagenzien: 0,1 n-Salzsäure, die gegen Natriumcarbonat einzustellen ist. Bariumhydroxydlösung, herzustellen durch Verdünnen einer filtrierten gesättigten Lösung mit frisch destilliertem Wasser, bis sie etwa 0,25 n ist. Die Aufbewahrung erfolgt in einer großen Flasche, die mit einer 30 *ccm*-Abfüllpipette verbunden und durch ein Natronkalkrohr vor dem Kohlendioxyd der Luft geschützt ist. — Aussuchen: Man kocht das Muster (25 *g*) 1 Stde. lang in 1 *l* Wasser, das 10 *g* Olivenseife und 2 *g* Soda enthält. Man wäscht es dann wiederholt in warmem Wasser, bis es frei von Seife und Soda ist, preßt aus und trocknet im Trockenschrank bei 100° C bis zu völliger Trockenheit. Enthält das Muster Stärke, so entfernt man sie nach obiger Waschung durch Behandeln mit einer Lösung, die 0,5—1% eines stärkeverflüssigenden Enzyms enthält, während 40 Min. bei 65,6° C. Sollte das Muster mit Mineralölen oder -wachsen oder mit Salzen, wie Magnesiumsulfat oder Chlorzink gebeizt sein, so hat man obige Reinigungsoperation durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff oder anderen Lösungsmitteln und nachfolgendes Kochen in Wasser zu ersetzen. — Die Ergebnisse zeigen, daß die Methode ein Mittel an die Hand gibt, zu entscheiden, ob Mercerisation vorliegt oder nicht. Das Verfahren ist leicht auszuführen und wird weder durch physikalische Eigenschaften des Musters, noch durch anwesende Farbstoffe beeinflußt; auch haben weder Schwankungen der Temperatur, der Bariumhydroxydkonzentration noch der Zeitdauer irgendeine Einwirkung auf das Ergebnis.

Über die photoelektrische Messung der Lichtmengen zur Bestimmung der Lichtechtheit von Färbungen hat H. Ris[1]) gearbeitet. Bisher hat man die Lichtechtheit von Färbungen durch Ausbleichstufen ausgesuchter Typfärbungen zu bestimmen gesucht, und die Echtheitskommissionen verschiedener Länder haben Typfärbungen von abgestufter Lichtempfindlichkeit, sogenannte Lichtechtheitsmaßstäbe, festgelegt, welche untereinander weitgehende Übereinstimmung ergaben. P. Krais[2]) hat dies bestätigt gefunden. Der Verfasser hat den Weg beschritten, photoelektrisch die Lichtmenge zu messen, und einen mit Selensperrschichtzellen und Kurvenschreiber arbeitenden Apparat für photoelektrische Messungen konstruiert. Schaubilder im Original zeigen die Schwankungen der Lichtverteilung innerhalb von Tagen und Monaten, wie sie ein solcher Apparat aufzeichnet. Als Einheit wird für 100000 Luxstunden 1 Heliostunde angenommen. Eine Tabelle bringt nun die Lichtmengen der „deutlichen Veränderung", welche den „8 Typfärbungen" des blauen Lichtechtheitsmaßstabes der deutschen Echtheits-

[1]) Melliands Textilber. **17**, 498 (1936). — [2]) Angew. Chem. **49**, 55 (1936); vgl. diese Ztschrft. **114**, 235 (1938).

kommission entsprachen, wenn der Typ hinter dünnem Glas belichtet wurde. In der letzten Kolonne werden die Bleichstunden (= etwa 1 Heliostunde) nach Krais angegeben, der sie nach der Viktoriablaupapier-Methode erhielt.

Typ	Heliostunden Minimalwert	Maximalwert	Mittel aus fünf Bestimmungen	Bleichstunden nach P. Krais
I	1,62	1,86	1,74	1
II	6,06	6,43	6,25	3,5
III	16,12	16,52	16,32	6
IV	24,21	26,6	25,41	18,5
V	41,8	46,04	43,92	41,5
VI	66,33	69,10	67,75	50
VII	105,75	110,19	107,99	100
VIII	—	—	etwa 280*	138,5

* Unter Vorbehalt, da erst zwei Bestimmungen vorlagen.

Die starken Abweichungen der Kraisschen Ergebnisse erklärt Ris aus der stark subjektiven Beurteilung der „deutlichen Veränderung" der Typfärbung, weshalb er vorschlägt, normalisierte Ausbleichtypen festzulegen. Die geringe Streuung der Ergebnisse in obiger Tabelle zeigt deutlich die Brauchbarkeit der Methode und des Apparates.

Zur Bestimmung von Farbstoffen in gebrauchten Farbbädern im Laboratorium macht Th. Kennedy[1]) folgende Angaben: Probefärbungen sind langwierig und geben nur bei Anwesenheit eines einzigen Farbstoffs sichere Resultate. Sicherer sind chemische Methoden, z. B. Oxydation von Indigo mit Kaliumpermanganat oder seine Reduktion mit Hydrosulfit. Viele Azo- und andere Farbstoffe können mit TitanIII-chlorid titriert werden, während manche Entwickler, wie Naphthole, mit einer Standard-Diazoniumlösung, allerdings wenig genau, titriert werden können. Die β-Oxynaphthoësäure (B. O. N. A.) kann als Silbersalz bestimmt werden. Direkte Farbstoffe kann man indirekt durch Bestimmung des vom Gewebe aufgenommenen Farbstoffs nach E. Knecht[2]) mit TitanIII-chlorid und Eisenalaun bestimmen. Gute Resultate gibt die photometrische Methode mit dem Pulfrich-Photometer mit Wellenlängen von 4300—7500 Å unter Vergleich mit Standardlösungen in verschiedener Verdünnung. — Die Bestimmung von Farbstoffgemischen, wie sie praktisch meist vorliegen, stößt auf große Schwierigkeiten. In manchen Fällen, z. B. bei Acetat- und Baumwollefarbstoffen, ist die Abscheidung und Umlösung der Acetatfarbstoffe und die Bestimmung der zurückgebliebenen Baumwollefarbstoffe möglich.

Eine neue Methode zur Bestimmung des aktiven Chlors in Entfärbungslösungen teilt H. Drageant[3]) mit. Er greift die

[1]) Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **75**, 353, 359 (1936), durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4990 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 687 (1913); **54**, 611 (1915); **61**, 284 (1922). — [3]) Le Papier **39**, 55 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3219 (1936).

Methode nach V. A. Willson[1]) wieder auf, der in essigsaurer Lösung arbeitet gemäßt der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 4\,Cl_2 + 5\,H_2O = H_2SO_4 + Na_2SO_4 + 8\,HCl.$$

Die Willsonsche Methode ist nach dem Verfasser genau und bequem und vermeidet die Verwendung teurer und giftiger Chemikalien.

K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. Spezialitäten-Kommission des Internationalen Apothekerbundes, Untersuchungsmethoden für Arzneispezialitäten. Zweite Ausgabe. 148 Seiten. Verlag von Dekker & Nordemann N. V., Amsterdam 1938. Preis geb. hfl. 3.50.

Die Untersuchung von Arzneispezialitäten stellt mitunter Aufgaben, die nicht ganz leicht zu lösen sind. Bei solchen Arbeiten wird das vorliegende Buch sicher willkommen sein, das einerseits die allgemeinen Untersuchungsvorschriften enthält, andererseits sich mit der Bestimmung einiger Elemente und Verbindungen beschäftigt, die in der Regel in Spezialitäten vorkommen. In umfangreichen Tabellen werden z. B. für zahlreiche Spezialitäten Einwage und Bestimmungsmethode angegeben. Auch die Anforderungen, die an Tabletten und Pastillen zu stellen sind, werden mitgeteilt. Als Herausgeber des Buches zeichnen L. van Itallie, 's-Gravenhage, und H. Baggesgaard-Rasmussen, Kopenhagen. Der Spezialitäten-Kommission gehören außerdem noch an: H. Hérissey, Paris, A. Rising, Stockholm, E. Weis, Wien, P. Casparis, Bern, C. A. Rojahn (†), Halle a. d. S., E. Höst Madsen, Kopenhagen. Das Buch ist ein erfreuliches Zeichen für die internationale Zusammenarbeit auf diesem Gebiet der Wissenschaft. R. Fresenius.

Untersuchung pharmazeutischer Präparate. Zur Bestimmung von ätherischen Ölen in Drogen und Gewürzen haben T. Cocking und G. Middleton[2]) einen besonderen Apparat konstruiert. Bei diesem erfolgt die Destillation in einem geschlossenen System und das Destillat fließt mit dem Öl nach dem Abkühlen wieder in den Destillationskolben zurück, aus welchem das ätherische Öl nach beendigter Destillation in eine graduierte Röhre gedrückt wird. Bei Ölen, die schwerer als Wasser sind, setzt man eine bestimmte Menge destillierten Terpentinöls hinzu.

Mit diesem Apparat hat R. Gardner[3]) die besten Resultate erhalten. W. A. N. Markwell[4]) hat bei seinen Bestimmungen einen dem oben beschriebenen sehr ähnlichen Apparat benutzt und mit ihm bei einzelnen Drogen andere Werte erhalten, als sie in der Literatur angegeben sind. So fand er bei indischem Fenchel bis zu 1,9% ätherisches Öl, bei der Stillingiawurzel aber nur 0,3% und nicht wie sonst angegeben 3—4% und bei römischen Kamillen 1,55%. In getrockneter Krauseminze aus

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 56 (1936). — [2]) Schimmels Berichte 1933, S. 98. — [3]) Australasian Journ. Pharm. **18**, 152 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2867 (1937). — [4]) Schimmels Berichte 1937, S. 144.

England wurden von ihm nur 0,25—0,82% und in solcher aus Amerika 1,1—1,8% ätherisches Öl gefunden.

W. Peyer[1]) und ebenso R. Kleinert und E. Zimmermann[2]) finden, daß die Methode des DAB VI zur Bestimmung des Öles in Kamillenblüten ungeeignet ist, da mit ihr nie alles Öl erfaßt wird, da es schwer destillierbar ist, viel Paraffin enthält und einen hohen Siedepunkt besitzt. Von den Verfassern wird daher folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: 10 *g* unzerkleinerte Kamillen übergießt man in einem Kolben von 1,5 *l* Fassungsvermögen mit etwa 1200 *ccm* Leitungswasser und destilliert davon 1000 *ccm* in einen Scheidetrichter ab. Das Destillat läßt man bei Zimmertemperatur völlig abkühlen, spült den Kühler zweimal mit je 20 *ccm* Pentan nach, die man in den Scheidetrichter fließen läßt, und schüttelt dann das Destillat noch dreimal mit je 40 *ccm* Pentan aus. Nach jedesmaligem Ausschütteln bleibt die Ausschüttelung ½ Stde. stehen, bevor man das Pentan abtrennt. Dann sammelt man die Pentanlösungen in einer 200 *ccm*-Flasche und läßt sie 24 Stdn. stehen, damit sich Wassertröpfchen absetzen können. Man destilliert dann aus einem Fettkölbchen das Pentan bei nicht mehr als 40° ab. Die auf diese Weise erhaltenen Ausbeuten an ätherischem Öl betrugen 0,75—1,05%.

Die von Peyer angestellten Versuche, die Form festzustellen, in der das Öl in der Droge vorliegt, führten zu keinem eindeutigen Resultat.

Zur Bestimmung der Ester verschiedener ätherischer Öle hat B. Angla[3]) die Methode von Duclaux benutzt, die darauf beruht, daß man eine Lösung der freien und der durch Verseifung freigemachten Säuren des ätherischen Öles unter bestimmten Bedingungen fraktioniert destilliert. Man fängt die aufeinanderfolgenden Fraktionen getrennt auf, bestimmt in jeder die Säurezahl und berechnet das Verhältnis der Säuremenge sowohl zur Menge der in der vorhergehenden Fraktion vorhandenen Säure, als auch zur Menge der Gesamtsäure. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß die Ester der flüchtigen Säuren des Lavendelöls nur aus Essigestern bestehen und nur sehr geringe Mengen Ester nichtflüchtiger Säuren in dem Öl vorhanden sind. Damit wurde eine schon früher gemachte Feststellung[4]) erneut bestätigt. Nichtdestilliertes Lavendelöl enthält auch andere Ester flüchtiger Säuren und etwa 45% Ester nichtflüchtiger Säuren. Es unterscheidet sich daher scharf von dem gewöhnlichen destillierten Lavendelöl. In derselben Weise hat Angla auch noch Muskateller Salbeiöl untersucht und auch hier ausschließlich Essigsäureester gefunden, ebenso auch in Bergamottöl. In absolutem Jasminöl waren die Ester der flüchtigen Säuren fast nur Acetate, doch betrug hier die Menge der nichtflüchtigen Säuren etwa 70%. Absolutes Veilchenblätteröl enthielt praktisch keine Ester flüchtiger Säuren.

Zur Bestimmung der Tillmansschen Chloraminzahl bei ätherischen Ölen veröffentlichen P. Danckwortt und J. Hotzel[5]) eine ausführliche Arbeit, in der sie darauf hinweisen, daß diese Bestimmung sowohl einen

[1]) Deutsche Apoth.-Ztg. **52**, 247 (1937). — [2]) Schimmels Berichte 1937, S. 145. — [3]) Schimmels Berichte 1937, S. 145. — [4]) Schimmels Berichte 1892, S. 22 u. 1927, S. 63. — [5]) Arch. der Pharm. **275**, 468 (1937).

guten Hinweis für das Alter vieler ätherischer Öle darstellt, als auch geeignet erscheint, manche Verfälschungen derselben aufzudecken. Eine Hauptbedingung dieser Bestimmung ist jedoch das genaue Einhalten gleicher Arbeitsbedingungen, da nur dann die erhaltenen Resultate einen Wert besitzen. Zu dem Zweck geben Danckwortt und Hotzel die von ihnen mit gutem Erfolg benutzte Arbeitsweise bekannt. Man wägt 2 Tropfen (etwa 0,05 *g*, nicht mehr!) des zu prüfenden ätherischen Öls in einen Jodzahlkolben ab, setzt eine genau abgemessene Menge Eisessig hinzu und dann dasselbe Volumen einer 0,2 n-Chloraminlösung. Die Volumina des Eisessigs und der Chloraminlösung müssen in allen Fällen gleich sein, und da die letztere mindestens im 4fachen Überschuß zuzugeben ist, so muß man die mutmaßliche Chloraminzahl durch einen Vorversuch ermitteln. Sonst nimmt man bei einer zu erwartenden Chloraminzahl bis zu 50 je 10 *ccm*

„ „ 100 „ 20 „

„ „ 150 „ 30 „

über 150 „ 50 „ Chloraminlösung und Eisessig.

Nach dem Zusammenbringen aller Stoffe läßt man die Mischung 60 Min. bei Zimmertemperatur und vor Licht geschützt stehen, setzt dann 5 *ccm* 10%ige Jodkaliumlösung hinzu und titriert mit einer 0,1 n-Thiosulfatlösung den Überschuß an Chloramin zurück. Der für 0,05 *g* ätherisches Öl gefundene Verbrauch an 0,2 n-Chloraminlösung, multipliziert mit 20, ergibt die Chloraminzahl. An einem Terpentinöl wird die Bedeutung der Chloraminzahl für das Alter der Öle gezeigt. Terpentinöl DAB VI ergab die Chloraminzahl 154,4, während ein anderes Muster, welches mindestens 10 Jahre alt war, nur eine solche von 61,8 aufwies. Abgesehen von den Alterungserscheinungen, die wohl auf der Oxydation der Terpene beruhen, zeigten auch gute Nelkenöle DAB VI und minderwertige aus Stielen deutliche Unterschiede. Drei Proben der guten Nelkenöle hatten die Chloraminzahlen 191, 189,6 und 185, während ein solches aus Stielen die Chloraminzahl 212,4 besaß. Ähnliche Unterschiede fanden sich auch beim offizinellen Sandelholzöl und derselben Ware westaustralischer Herkunft.

Auch die künstlichen ätherischen Öle lassen sich auf diesem Weg schnell von den echten unterscheiden und ebenso Verfälschungen der ätherischen Öle durch Zusätze von Phthalsäurediäthylester und von Pinen, welch letzterer Zusatz die unter 131 liegenden Chloraminzahlen erhöht oder höher liegende Werte herabsetzt.

Der Arbeit ist eine Tabelle der Chloraminzahlen von 107 ätherischen Ölen und einiger in der Praxis vorkommender Verfälschungsmittel beigegeben.

Ein Verfahren zur quantitativen Extraktion von Ölsaaten auf kaltem Weg bringen K. Száhlender und G. Sulyok[1]). Auf diese Weise wird jegliche Erhöhung der Säurezahl durch Erhitzen vermieden und doch eine völlige Extraktion erreicht. Man verreibt

[1]) Ber. Ung. Pharm. Ges. **13**, 185 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4261 (1937).

2—5 *g* des Materials in einer kleinen Glasreibschale mit einer kleinen Menge des Extraktionsmittels 5—10 Min. lang zu einem feinen Brei, bringt diesen in einen in der Arbeit abgebildeten Extraktionstrichter, der mit entfetteter Watte beschickt ist, und wäscht mit 40—60 *ccm* des Extraktionsmittels (meist Äther) quantitativ aus. Das Filtrat fängt man in einem mit Siedesteinchen gewogenen Kölbchen auf und wäscht noch 4—5mal mit je 10 *ccm* des Extraktionsmittels nach. Zur Bestimmung der Säurezahl versetzt man das Filtrat mit Alkohol und titriert mit einer alkoholischen 0,05 n-Kalilauge gegen Alkaliblau 6 B. Das Fett wird dann nach dem Abdestillieren des Extraktionsmittels bei 100° getrocknet und gewogen. War die Säurezahl sehr hoch, so ist das verbrauchte Kaliumhydroxyd abzuziehen. Vom Extraktionsmittel sollen höchstens 120 *ccm*, besser jedoch nicht mehr als 90 *ccm* verbraucht werden; die Extraktionsdauer beträgt höchstens 1—2 Stdn. Bei genauen Untersuchungen soll man das Material besser zweimal verreiben, und zwar 15 Min. lang, da bei einmaligem Verreiben noch 0,2—0,3% Fett in der Droge zurückbleiben. Rizinussamen, die 6 Stdn. im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert wurden, gaben nach diesem Verfahren noch 3,4 + 0,2% Öl. In der Arbeit werden die Ölgehalte und die Säurezahlen der Öle von zwölf Drogen mitgeteilt.

Zur Charakterisierung einiger Drogen gibt L. Rosenthaler[1]) einige Reaktionen an, die mit geringen Drogenmengen ausgeführt werden können. Cantharіden. Erwärmt man eine Probe auf dem Objektträger unter dem Deckglas mit Bariumhydroxyd, so bilden sich Büschel kleiner Nadeln oder Stäbchen. Dieselbe Reaktion erhält man, wenn man mit Aceton entfettetes Canthariden pulver ebenso auf dem Objektträger am Rand mit Benzin behandelt. Chinarindenpulver. Erhitzt man 5 *mg* der Droge mit 2 *ccm* 0,1 n-Salzsäure, filtriert und setzt dem Filtrat Kaliumferrocyanid und Bromwasser hinzu, entfernt dann den Bromüberschuß mit Ammoniumrhodanid und schüttelt mit wenig Chloroform, während man tropfenweise Ammoniak zusetzt, so färbt sich das Chloroform rot. Bärentraubenblätter. Man kocht ein wenig des Pulvers unter dem Deckglas mit verdünnter Salzsäure, läßt erkalten und zieht das schiefgestellte Deckglas mit Äther aus. Dabei scheiden sich am Rand Krystalle von Hydrochinon aus, die mit einer Lösung von Chinon in 50%iger Essigsäure die tiefbraunen Krystalle von Chinhydron geben. Opium. Verdünnt man eine gesättigte Lösung von Reineckes Salz mit dem gleichen Volumen Wasser und bringt wenig Opiumpulver in die Lösung, so bilden sich Stäbchen und Nädelchen, die oft in Büschelchen oder ähnlichen Aggregaten angeordnet sind. Gallen. Zieht man die Gallen auf einem schiefgestellten Objektträger mit Schwefeläther aus, so erhält man Krystalle, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Lauge und Alkohol lösen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wieder bilden. Isländisches Moos. Legt man Schnitzel der Droge in eine alkoholische Lösung von p-Phenylendiamin, so bilden sich

[1]) Pharm. Acta Helvetiae **12**, 7 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3988 (1937).

rote Streifen; die Schnitzel färben sich ganz rot, wenn man den Alkohol verdunstet und sie dann mit Wasser befeuchtet.

Zum Nachweis von Rheum rhaponticum in Rhabarberpräparaten gibt S. K. Crews[1]) eine Methode an. Man verdünnt 0,5 *ccm* des Präparats oder eines alkoholischen Auszuges mit etwa 150 *ccm* Wasser und legt ein walnußgroßes Stück Baumwolle oder Cellulose in die Flüssigkeit. Nach einigem Stehen gießt man die Flüssigkeit ab, spült die Baumwolle mit Wasser ab und legt sie noch feucht unter die Ultraviolettlampe. Rheum rhaponticum zeigt dabei eine hellblaue Fluorescenz, die für diese Droge spezifisch ist. Gelsemium, Rathania, Sanguinaria und Hydrastis reagieren wohl ähnlich, doch ohne die blaue Fluorescenz, die bei Rheum rhaponticum durch das Rhaponticin hervorgerufen wird.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Santonins in Wurmsamen bemerken M. M. Janot und M. Mouton[2]), daß ihre Methode[3]) genauere Werte gibt als die von O. Fernández und L. Socias[4]) vorgeschlagene Fällung mit Dinitrophenylhydrazin. Damit werden auch noch andere Stoffe und auch das Artemisin gefällt, dessen Dinitrophenylhydrazon dunkelrote Prismen bildet, die bei 262° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Bestimmung von Lebertran in Malzextrakt mit Lebertran geben C. Gunn und P. F. R. Venables[5]) eine Arbeitsvorschrift an, bei der der Gehalt des Tranes an Vitamin A unverändert bleibt. Zu fünf Teilen einer 25%igen wäßrigen Lösung des Extraktes setzt man acht Teile absoluten Alkohol und vier Teile Kaolin hinzu. Dadurch werden Lebertran und Dextrin gefällt. Man sammelt die Fällung auf einem Filter, wäscht mit 70%igem Alkohol nach und extrahiert dann mit Äther. Nach Vertreiben des Äthers erhält man den reinen Tran.

G. Waissman und M. Jampolskaja[6]) bringen Tabellen über die bei 15° C gemessenen Dichten und die diesen entsprechenden Konzentrationen verschiedener Lösungen von Kaliumjodid, Natriumbromid, Calciumchlorid, Natriumbicarbonat, Natriumsalicylat, Coffeinum-Natrium salicylicum und Coffeinum-Natrium benzoicum.

Zum Nachweis von Zellwolle in Verbandstoffen benutzt Liesche[7]) eine Jod-Jodkaliumlösung, durch die sich die gedrehten Baumwollfasern hell- bis dunkelbraun färben, während Zellwolle massive, schwarzbraune Stränge zeigt. Saugt man verdünnte Salzsäure durch das Präparat, so ist die Unterscheidung noch deutlicher, da bei der Baumwolle die Jodlösung nur oberflächlich an der Cuticula haftet, während sie bei der Zellwolle tief eindringt. W. Dehio.

[1]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **9**, 434 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4666 (1937). — [2]) Bull. Sciences Pharmacol. **43**, 708 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4827 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **95**, 373 (1933). — [4]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 477 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2497 (1932). — [5]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **9**, 430 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4534 (1937). — [6]) Pharm. Journ. (ukrain). **9**, 32 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4262 (1937). — [7]) Deutsche Apoth.-Ztg. **52**, 468 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4580 (1937).